

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 908 789 A1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
14.04.1999 Patentblatt 1999/15

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **G03G 9/09**, C09D 11/00,  
C09D 5/03

(21) Anmeldenummer: 98118263.7

(22) Anmeldetag: 26.09.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU**  
**MC NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: 06.10.1997 DE 19744097  
07.02.1998 DE 19804899

(71) Anmelder: **Clariant GmbH**  
65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:  
• **Macholdt, Hans-Tobias Dr.**  
64297 Darmstadt-Eberstadt (DE)  
• **Baur, Rüdiger Dr.**  
65817 Eppstein-Niederjosbach (DE)  
• **Ritter, Josef Dr.**  
65812 Bad Soden (DE)

(54) **Verwendung von Pigment Yellow 155 in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, Pulverlacken und Ink-Jet-Tinten**

(57) C.I. Pigment Yellow 155 wird als Farbmittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, Pulverlacken, Ink-Jet-Tinten, Farbfiltern und in Elektretmaterialien verwendet.

**EP 0 908 789 A1**

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen elektrophotographischen Toner und Entwickler, Pulverlacke und Ink-Jet-Tinten auf Basis von C.I. Pigment Yellow 155 als Farbmittel.

5 [0002] Bei elektrophotographischen Aufzeichnungsverfahren wird auf einem Photoleiter ein "latentes Ladungsbild" erzeugt. Dieses "latente Ladungsbild" wird durch Aufbringen eines elektrostatisch geladenen Toners entwickelt, der dann beispielsweise auf Papier, Textilien, Folien oder Kunststoff übertragen und beispielsweise mittels Druck, Strahlung, Hitze oder Lösungsmiteleinwirkung fixiert wird. Typische Toner sind Ein- oder Zweikomponentenpulvertoner (auch Ein- oder Zweikomponenten-Entwickler genannt), darüberhinaus sind noch Spezialtoner, wie z.B. Magnet- oder  
10 Flüssigtoner und Polymerisationstoner, im Einsatz.

[0003] Ein Maß für die Tonerqualität ist seine spezifische Aufladung  $q/m$  (Ladung pro Masseinheit). Neben Vorzeichen und Höhe der elektrostatischen Aufladung ist vor allem das schnelle Erreichen der gewünschten Ladungshöhe und die Konstanz dieser Ladung über einen längeren Aktivzeitraum hinweg ein entscheidendes Qualitätskriterium. Darüberhinaus ist die Unempfindlichkeit des Toners gegen Klimaeinflüsse, wie Temperatur und Luftfeuchtigkeit, ein  
15 weiteres wichtiges Eignungskriterium.

[0004] Sowohl positiv als auch negativ aufladbare Toner finden Verwendung in Fotokopierern, Laserdruckern, LED- (Light emitting diodes), LCS-(Liquid crystal shutter)-Druckern oder anderen digitalen Druckern auf elektrophotographischer Basis, in Abhängigkeit vom Verfahrens- und Gerätetyp.

[0005] Um elektrophotographische Toner oder Entwickler mit entweder positiver oder negativer Aufladung zu erhalten, werden häufig Ladungssteuermittel zugesetzt. Als farbgebende Komponente werden in Bunttonern typischerweise organische Farbpigmente eingesetzt. Farbpigmente haben gegenüber Farbstoffen wegen ihrer Unlöslichkeit im Anwendungsmedium erhebliche Vorteile, wie z.B. bessere Thermostabilität und Lichtehtheit.

[0006] Aufbauend auf dem Prinzip der "subtraktiven Farbmischung" kann mit Hilfe der drei Primärfarben Gelb, Cyan und Magenta das gesamte für das menschliche Auge sichtbare Farbspektrum wiedergegeben werden. Nur wenn die  
25 jeweilige Primärfarbe den genau definierten farblichen Anforderungen genügt, ist eine exakte Farbwiedergabe möglich. Andernfalls können einige Farbtöne nicht wiedergegeben werden und der Farbkontrast ist nicht ausreichend.

[0007] Bei Vollfarbtonern müssen die drei Toner Gelb, Cyan und Magenta neben den genau definierten farblichen Anforderungen auch hinsichtlich ihrer triboelektrischen Eigenschaften exakt aufeinander abgestimmt sein, da sie nacheinander im gleichen Gerät übertragen werden.

30 [0008] Von Farbmitteln ist bekannt, daß sie die triboelektrische Aufladung von Tonern teilweise nachhaltig beeinflussen können. Wegen der unterschiedlichen triboelektrischen Effekte von Farbmitteln und des daraus resultierenden teilweise sehr ausgeprägten Einflusses auf die Toneraufladbarkeit ist es nicht möglich, die Farbmittel in eine einmal erstellte Tonerbasisrezeptur einfach hinzuzufügen. Vielmehr kann es notwendig werden, für jedes Farbmittel eine eigene Rezeptur zu erstellen, für welche Art und Menge des benötigten Ladungssteuermittels speziell zugeschnitten  
35 werden. Dieses Vorgehen ist entsprechend aufwendig und kommt dann bei Farbtonern für Prozeßfarbe noch zusätzlich zu den bereits vorher beschriebenen Schwierigkeiten dazu.

[0009] Darüberhinaus ist für die Praxis wichtig, daß die Farbmittel eine hohe Thermostabilität und eine gute Dispergierbarkeit besitzen. Typische Einarbeitungstemperaturen für Farbmittel in die Tonerharze liegen bei Verwendung von Knetern oder Extrudern zwischen 100°C und 200°C. Dementsprechend ist eine Thermostabilität von 200°C, besser  
40 250°C, von großem Vorteil. Wichtig ist auch, daß die Thermostabilität über einen längeren Zeitraum (ca. 30 Minuten) und in verschiedenen Bindemittelsystemen gewährleistet ist. Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsharze, wie Styrol-, Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Polyester-, Phenol-Epoxidharze, Polysulfone, Polyurethane, einzeln oder in Kombination, die noch weitere Inhaltsstoffe, wie Ladungssteuermittel, Wachse oder Fließhilfsmittel, enthalten können oder im Nachhinein zugesetzt bekommen können.

45 [0010] Grundsätzlich besteht Bedarf an einem Gelb-Pigment, das eine möglichst hohe Transparenz, Grünstichigkeit, gute Dispergierbarkeit und einen möglichst neutralen triboelektrischen Eigeneffekt besitzt.

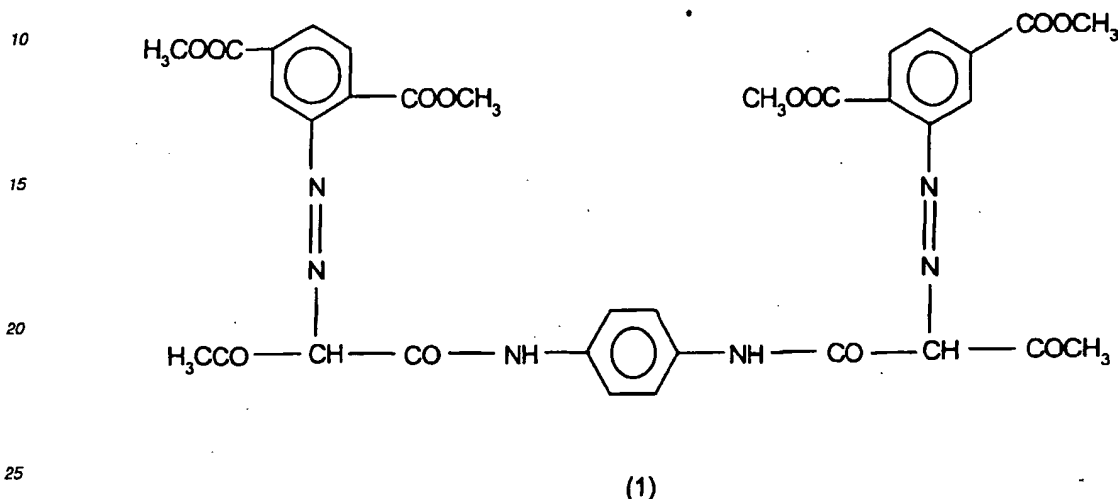
[0011] Unter einem neutralen triboelektrischen Eigeneffekt wird verstanden, daß das Pigment möglichst keine Auswirkung auf die elektrostatische Eigenaufladung des Harzes zeigt.

[0012] Die Transparenz ist von zentraler Bedeutung, weil beim Vollfarbkopieren oder Drucken die Farben Gelb, Cyan und Magenta übereinander kopiert oder gedruckt werden, wobei die Reihenfolge der Farben vom Gerät abhängt. Ist nun eine oben liegende Farbe nicht transparent genug, so kann die darunter liegende nicht ausreichend durchscheinen und die Farbwiedergabe ist verzerrt. Beim Kopieren oder Drucken auf Overhead-Folien ist die Transparenz noch  
50 bedeutsamer, da hier mangelnde Transparenz auch nur einer Farbe die gesamte Bildprojektion grau erscheinen läßt.

[0013] Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein möglichst preisgünstiges, transparentes und grünstichiges Azogelb-Farbmittel mit möglichst neutralen triboelektrischem Eigeneffekt, guter Dispergierbarkeit und hoher  
55 Thermostabilität für die Anwendung in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, Pulvern und Pulverlacken, Ink-Jet-Tinten sowie in Elektretmaterialien zur Verfügung zu stellen, wobei das Farbmittel nicht auf Basis von Dichlorbenzidin sein sollte, und auch keine Halogen-, Nitro-, oder Aminogruppen als Substituenten tragen sollte, um ökotoxi-

kologisch möglichst unbedenklich zu sein. Darüberhinaus sollte das Farbmittel frei von Additiven sein, d.h. aus der farbgebenden Komponente bestehen. Der Zusatz von Additiven ist bei Farbmitteln oft notwendig um optimale coloristische (Farbstärke, Transparenz etc.) und anwendungstechnische (Dispergierbarkeit) Eigenschaften zu erzielen. Für elektrophotographische Toner, insbesondere für Flüssigtoner und Polymerisationstoner, sowie Ink-Jet Tinten sind solche Additive jedoch von Nachteil u.a. wegen ihres elektrostatischen Eigeneffektes und ihre Herauslösbarkeit.

[0014] Die Aufgabe wurde überraschenderweise durch nachstehend charakterisiertes Azopigment gelöst. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines Azopigmentes der Formel (1)



als Farbmittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, Pulvern und Pulverlacken, Elektretmaterialien, Farbfiltern sowie in Ink-Jet-Tinten.

[0015] Ein Pigment mit den Struktur gemäß Formel (1) ist bereits bekannt und unter der Bezeichnung C.I. Pigment Yellow 155 im Handel. Die Herstellung von C.I. Pigment Yellow 155 ist bekannt, und beispielsweise beschrieben in "W. Herbst, K. Hunger "Industrial Organic Pigments", Verlag Chemie Weinheim 1993" sowie der darin zitierten Literatur. Neu und überraschend ist, daß das an sich für Polyester ungeeignete Pigment (W. Herbst, K. Hunger "Industrielle Organische Pigmente", Verlag Chemie, Weinheim 1995, Seite 272) auch in Tonerharzen auf Polyesterbasis sehr gute Eigenschaften, wie sehr gute Dispergierbarkeit und sehr hohe Transparenz, aufweist.

Darüberhinaus zeichnet sich das Pigment überraschenderweise durch einen neutralen elektrostatischen Eigeneffekt aus.

Darüberhinaus ist von großem Vorteil, daß das Pigment eine Thermostabilität von größer als 300°C besitzt.

[0016] Herkömmliche Azopigmente besitzen einen deutlichen negativen elektrostatischen Effekt (P. Gregory "High Technology Applications of Organic Colorants", Plenum Press, New York 1991, pp 99-102). In EP-A-0 359 123 wird beschrieben, wie durch Zusatz von geeigneten Ammonium-, Immonium-, Phosphonium-, Arsonium- oder Stiboniumverbindungen der starke negative Triboeffekt teilweise oder ganz aufgehoben werden kann, wobei die genannten Zusätze entweder bei der Kupplungsreaktion, bei der Verlackung oder während des Pigmentfinishes zugegeben werden müssen.

[0017] Darüberhinaus wurde beschrieben, daß durch spezielle Masterbatches, d.h. hochkonzentrierte Pigmentvordispersionen in ausgewählten Harzen, der triboelektrische Eigeneffekt von Pigmenten zurückgedrängt werden kann (V. Schlösser et al. Society of Imaging Science and Technology, 11th Congress on Advances in Non-Impact Printing Technologies, Hilton Head, SC, Oct. 29-Nov. 11, 1995, Proceedings pp 110-112). Neben dem zusätzlichen Arbeitsschritt hat diese Methode den Nachteil, daß für jedes Tonerharz ein maßgeschneidertes Masterbatch verwendet werden muß, was sehr aufwendig und kommerziell unrentabel ist.

[0018] Verwendet man lediglich das Masterbatch auf Basis des angegebenen Standardharzes, so wird das Toner-System durch Fremdharz kontaminiert.

[0019] Durch den Einsatz des erfindungsgemäßen Azopigments werden die Nachteile solcher zusätzlichen Arbeitsschritte vermieden.

[0020] Außer in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern kann ein triboelektrischer Eigeneffekt eines Pigmentes auch zur Verbesserung der elektrostatischen Aufladung von Pulvern und Lacken führen, insbesondere in triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühten Pulverlacken, wie sie zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen

aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen. Die Pulverlacktechnologie kommt beispielsweise beim Lackieren von Kleingegenständen, wie Gartenmöbeln, Campingartikeln, Haushaltsgeräten, Fahrzeugteilen, Kühlschränken und Regalen, sowie beim Lackieren von kompliziert geformten Werkstücken zur Anwendung. Der Pulverlack oder das Pulver erhält seine elektrostatische Aufladung im allgemeinen nach einem der beiden folgenden Verfahren:

- a) Beim Corona-Verfahren wird der Pulverlack oder das Pulver an einer geladenen Corona vorbeigeführt und hierbei aufgeladen,
- b) beim triboelektrischen oder elektrokinetischen Verfahren wird vom Prinzip der Reibungselektrizität Gebrauch gemacht.

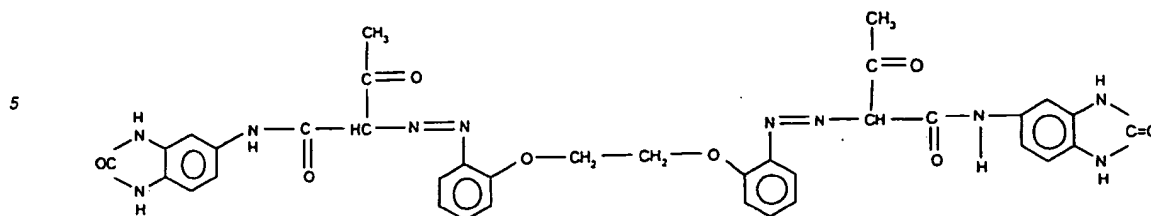
**[0021]** Der Pulverlack oder das Pulver erhalten im Sprühgerät eine elektrostatische Aufladung, die der Ladung des Reibungspartners, im allgemeinen ein Schlauch oder Sprührohr, beispielsweise aus Polytetrafluorethylen, entgegengesetzt ist. Auch eine Kombination von beiden Verfahren ist möglich.

**[0022]** Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze, carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethan- und Acrylharze zusammen mit den üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung. So werden beispielsweise Epoxidharze oft in Kombination mit carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt. Typische Härterkomponenten für Epoxidharze sind beispielsweise Säureanhydride, Imidazole sowie Dicyandiamid und deren Abkömmlinge. Für hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze sind typische Härterkomponenten beispielsweise Säureanhydrid, verkappte Isocyanate, Bisacylurethane, Phenolharze und Melaminharze. Für carboxylgruppenhaltige Polyesterharze sind typische Härterkomponenten beispielsweise Triglycidylisocyanurate oder Epoxidharze. In Acrylharzen kommen als typische Härterkomponenten beispielsweise Oxazoline, Isocyanate, Triglycidylisocyanurate oder Dicarbonsäuren zur Anwendung. Der Nachteil einer ungenügenden Aufladung ist vor allem bei triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühten Pulvern und Pulverlacken, die auf Basis von Polyesterharzen, insbesondere carboxylgruppenhaltigen Polyestern, oder auf der Basis von sogenannten Mischpulvern, auch Hybridpulver genannt, hergestellt worden sind, zu beobachten. Unter Mischpulvern versteht man Pulverlacke, deren Harzbasis aus einer Kombination von Epoxidharz und carboxylgruppenhaltigem Polyesterharz besteht. Die Mischpulver bilden die Basis für die in der Praxis am häufigsten vertretenen Pulverlacke. Ungenügende Aufladung der oben genannten Pulver und Pulverlacke führt dazu, daß Abscheidequote und Umgriff am zu beschichtenden Werkstück ungenügend sind, wobei bekannt ist, daß unter Umständen auch der triboelektrische Eigeneffekt eines Pigmentes für den Verlust der Aufladbarkeit eines an sich geeigneten Harzsystems verantwortlich sein kann. Der Ausdruck "Umgriff" ist ein Maß dafür, inwieweit sich ein Pulver oder Pulverlack am zu beschichtenden Werkstück auch an Rückseiten, Hohlräumen, Spalten und vor allem an Innenkanten und -ecken abscheidet.

**[0023]** Darüberhinaus kann ein veränderter triboelektrischer Eigeneffekt eines Pigmentes zur Verbesserung der Elektretseigenschaften bei eingefärbten (pigmentierten) Elektretmaterialien führen, wobei typische Elektretmaterialien auf Polyolefinen, halogenierten Polyolefinen, Polyacrylaten, Polyacrylnitrilen, Polystyrolen oder Fluorpolymeren, wie beispielsweise Polyethylen, Polypropylen, Polytetrafluorethylen und perfluoriertes Ethylen und Propylen, oder auf Polyestern, Polycarbonaten, Polyamiden, Polyimiden, Polyetherketonen, auf Polyarylsulfiden, insbesondere Polyphenylensulfiden, auf Polyacetalen, Celluloseestern, Polyalkylenterephthalaten sowie Mischungen daraus basieren. Elektretmaterialien haben zahlreiche Einsatzgebiete und können ihre Ladung durch Corona- oder Triboaufladung erhalten (Lit: G.M. Sessler, "Electrets", Topics in Applied Physics, Vol 33, Springer Verlag, New York, Heidelberg, 2nd Ed., 1987).

**[0024]** Des weiteren kann ein veränderter triboelektrischer Eigeneffekt eines Pigmentes zu verbessertem Trennverhalten von eingefärbten (pigmentierten) Polymeren führen, die nach elektrostatischen Trennverfahren getrennt werden (Y. Higashiyau, J. of Electrostatics, 30, Seiten 203-212, 1993). Dementsprechend ist der triboelektrische Eigeneffekt von Pigmenten auch für die Kunststoffmassenfärbung von Bedeutung. Ebenso ist der triboelektrische Eigeneffekt bei Verfahrens-/Verarbeitungsschritten, bei denen es zu intensivem Reibungskontakt kommt, von Bedeutung, wie z.B. Spinnprozessen, Folienziehprozessen oder weiteren Formgebungsverfahren.

**[0025]** Der besondere Vorteil des erfindungsgemäßen C.I. Pigment Yellow 155 zeigt sich vor allem im Vergleich zu C.I. Pigment Yellow 180 der Formel



[0026] C.I. Pigment Yellow 180 wird in zahlreichen Gelbtonern als Farbmittel eingesetzt und kann dementsprechend für die Tonerindustrie als Standard für Azopigmente angesehen werden, die nicht auf Dichlorbenzidin aufbauen, keine Halogen-, Nitro- oder Aminogruppen tragen und auch keine Schwermetallionen in der Struktur enthalten.

[0027] So zeigt C.I. Pigment Yellow 155 z.B. einen ausgeprägten neutralen triboelektrischen Eigeneffekt, während C.I. Pigment Yellow 180 einen erkennbaren triboelektrischen Eigeneffekt zeigt; d.h. ein Toner mit z.B. 5 % P.Y. 155 zeigt elektrostatisch fast die gleiche Aufladbarkeit wie das reine Harzsystem ohne Pigment, wohingegen P.Y. 180 die elektrostatische Aufladbarkeit erkennbar verändert.

Darüberhinaus läßt sich P.Y. 155 je nach Bedarf transparenter oder deckender einstellen.

[0028] Zusätzlich kann P.Y. 155 durch Mischung mit anderen Pigmenten koloristisch nuanciert werden.

Häufig stellt sich die Aufgabe, den Farbton in elektrophotographischen Bunttonern, triboelektrisch versprühbaren Pulverlacken oder in Ink-Jet-Tinten zu nuancieren und den anwendungsspezifischen Anforderungen anzupassen. Hierzu bieten sich insbesondere organische Buntpigmente, anorganische Pigmente sowie Farbstoffe an.

Bevorzugt werden organische Buntpigmente in Mischungen mit P.Y. 155 in Konzentrationen zwischen 0.01 und 50 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0.1 und 25 Gew.-% und besonders bevorzugt zwischen 0.1 % und 15 Gew.-%, bezogen auf P.Y. 155, zur Nuancierung des Farbtons eingesetzt. Hierbei können die organischen Buntpigmente aus der Gruppe der Azopigmente oder polycyclischen Pigmente sein. In einer besonders bevorzugten Variante kann ein grünstichiges gelbes P.Y. 155 durch rötstichige gelbe Pigment-Typen, wie P.Y. 139, P.Y. 83, P.Y. 181, P.Y. 191, P.Y. 75, P.Y. 180 oder P.Y. 97, im Sinne einer 2-Komponenten-Mischung nuanciert werden. Mischungen mehrerer Komponenten sind ebenfalls geeignet. Größere Farbton-Schritte sind beispielsweise bei Verwendung von Orange-Pigmenten wie P.O. 62, P.O. 36, P.O. 34, P.O. 13, P.O. 43 oder P.O. 5 oder von Rot/Magenta-Pigmenten wie P.R. 122, P.V. 19, P.R. 57, P.R. 48, P.R. 146, P.R. 185 oder P.R. 184 möglich. Eine Feinjustierung des Farbtones von P.Y. 155 ist beispielsweise durch Mischungen mit P.Y. 185 und P.Y. 180 möglich, die aus ökologischen Gesichtspunkten zusätzlich den Vorteil aufweisen, daß alle Komponenten chlorfrei sind.

[0029] Die Mischungen können in Form der Pulver, durch Mischen von Preßkuchen, sprühgetrockneten Preßkuchen sowie durch Dispergieren (Extrusion, Kneten, Walzenstuhlverfahren, Perlmühlen, Ultra-Turrax) in Gegenwart eines Trägermaterials in fester oder flüssiger Form (Tinten auf wäßriger und nicht-wäßriger Basis) sowie durch Flushen in Gegenwart eines Trägermaterials hergestellt werden.

[0030] Insbesondere zur Steigerung der Brillanz sowie teilweise gleichzeitig nur Nuancierung des Farbtones bieten sich Mischungen mit organischen Farbstoffen an. Als solche sind bevorzugt zu nennen:

wasserlösliche Farbstoffe, wie z.B. Direct, Reactive und Acid Dyes, sowie lösemittellösliche Farbstoffe, wie z.B. Solvent Dyes, Disperse Dyes und Vat Dyes. Als Einzelbeispiele seien genannt: C.I. Reactive Yellow 37, Acid Yellow 23, Reactive Red 23, 180, Acid Red 52, Reactive Blue 19, 21, Acid Blue 9, Direct Blue 199, Solvent Yellow 14, 16, 25, 56, 64, 79, 81, 82, 83:1, 93, 98, 133, 162, 174, Solvent Red 8, 19, 24, 49, 89, 90, 91, 109, 118, 119, 122, 127, 135, 160, 195, 212, 215, Solvent Blue 44, 45, Solvent Orange 60, 63, Disperse Yellow 64, Vat Red 41.

[0031] Auch können Farbstoffe und Pigmente mit fluoreszierenden Eigenschaften, wie <sup>®</sup>Luminole (Riedel-de Haën), in Konzentrationen von 0,0001 bis 30 Gew.-%, bevorzugt von 0,001 bis 15 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zwischen 0,001 und 5 %, bezogen auf P.Y. 155, eingesetzt werden, beispielsweise um fälschungssichere Toner herzustellen.

[0032] Anorganische Pigmente, wie beispielsweise TiO<sub>2</sub> oder BaSO<sub>4</sub>, dienen in Mischungen zur Aufhellung. Weiterhin sind Mischungen von P.Y. 155 mit Effekt-Pigmenten, wie beispielsweise Perlglanz-Pigmenten, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pigmenten (<sup>®</sup>Paliocrome) sowie Pigmenten auf Basis cholesterischer Polymere, geeignet.

[0033] Das erfindungsgemäß eingesetzte P.Y. 155 kann auch mit zahlreichen positiv oder negativ steuernden Ladungssteuermitteln, kombiniert werden, um gute anwendungstechnische Aufladbarkeiten zu erzielen.

[0034] Als Ladungssteuermittel kommen beispielsweise in Betracht:

Triphenylmethane; Ammonium- und Immoniumverbindungen; Iminiumverbindungen; fluorierte Ammonium- und Immoniumverbindungen; biskationische Säureamide; polymere Ammoniumverbindungen; Diallylammoniumverbindungen;

Arylsulfid-Derivate; Phenolderivate; Phosphoniumverbindungen und fluorierte Phosphoniumverbindungen; Calix(n)arene; ringförmig verknüpfte Oligosaccharide (Cyclodextrine) und deren Derivate, insbesondere Borester-Derivate, Interpolyelektrolytkomplexe (IPECs); Polyestersalze; Metallkomplexverbindungen, insbesondere Salicylat-Metall- und Salicylat-Nichtmetallkomplexe,  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäure-Metall- und -Nichtmetallkomplexe; Benzimidazolone; Azine, Thiazine oder Oxazine, die im Colour Index als Pigments, Solvent Dyes, Basic Dyes oder Acid Dyes aufgeführt sind.

**[0035]** Besonders bevorzugt sind die nachfolgend genannten Ladungssteuermittel, die einzeln oder in Kombination miteinander mit dem erfindungsgemäßen Azopigment kombiniert werden können.

Triarylmethan-Derivate wie beispielsweise:

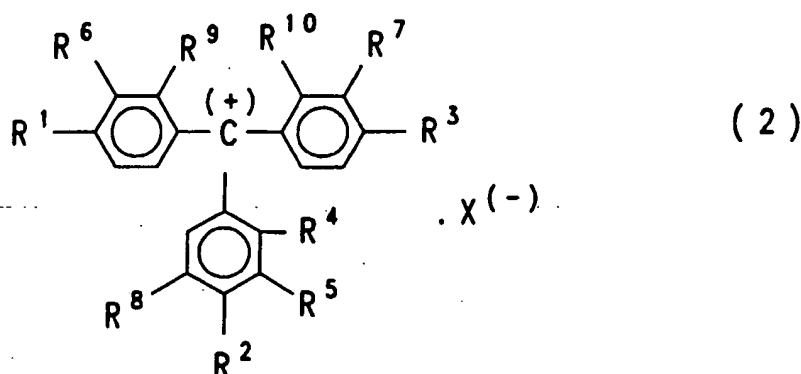
Colour Index Pigment Blue 1, 1:2, 2, 3, 8, 9, 9:1, 10, 10:1, 11, 12, 14, 18, 19, 24, 53, 56, 57, 58, 59, 61, 62, 67 oder beispielsweise Colour Index Solvent Blue 2, 3, 4, 5, 6, 23, 43, 54, 66, 71, 72, 81, 124, 125, sowie die im Colour Index unter Acid Blue und Basic Dye aufgeführten Triarylmethan-Verbindungen, sofern sie hinsichtlich ihrer Temperaturstabilität und Verarbeitbarkeit geeignet sind, wie beispielsweise Colour Index Basic Blue 1, 2, 5, 7, 8, 11, 15, 18, 20, 23, 26, 36, 55, 56, 77, 81, 83, 88, 89, Colour Index Basic Green 1, 3, 4, 9, 10, wobei sich wiederum Colour Index Solvent Blue 125, 66 und 124 ganz besonders eignen.

Besonders gut geeignet ist Colour Index Solvent Blue 124 in Form seines hochkristallinen Sulfats oder des Trichlor-triphenylmethyltetrachloraluminats.

**[0036]** Ganz besonders bevorzugt sind Metallkomplexe mit den CAS-Nummern 84179-66-8 (Chromazokomplex), 115706-73-5 (Eisenazokomplex), 31714-55-3 (Chromazokomplex), 84030-55-7 (Chromsalicylatkomplex), 42405-40-3 (Chromsalicylatkomplex) sowie die quaternäre Ammoniumverbindung CAS-Nr. 116810-46-9.

**[0037]** Beispiele von für die Herstellung von Elektretfasern gut geeigneten Ladungssteuermitteln der Triphenylmethan-Reihe sind die in der DE-A-1 919 724 und der DE-A-1 644 619 beschriebenen Verbindungen.

**[0038]** Weiterhin geeignet sind Triphenylmethane wie beschrieben in US-A-5 051 585, insbesondere solche der Formel (2)



worin

$R^1$  und  $R^3$  gleich oder verschieden sind und  $-NH_2$ , eine Mono- und Dialkylaminogruppe, deren Alkylgruppen 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2, C-Atome haben, eine Mono- oder Di- $\omega$ -hydroxyalkylaminogruppe, deren Alkylgruppen 2 bis 4, vorzugsweise 2, C-Atome haben, eine gegebenenfalls N-Alkylsubstituierte Phenyl- oder Phenalkylaminogruppe, deren Alkyl 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2, C-Atome hat, deren Phenalkylgruppe in der aliphatischen Brücke 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2, C-Atome, hat und deren Phenylkern einen oder zwei der folgenden Substituenten: Alkyl mit 1 oder 2 C-Atomen, Alkoxy mit 1 oder 2 C-Atomen und die Sulfonsäuregruppe tragen kann, bedeuten,

$R^2$  Wasserstoff ist oder eine der für  $R^1$  und  $R^3$  genannten Bedeutungen hat,

$R^4$  und  $R^5$  Wasserstoff, Halogen, vorzugsweise Chlor, oder eine Sulfonsäuregruppe bedeutet oder  $R^4$  mit  $R^5$  zusammen einen ankondensierten Phenylring bildet,

$R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^9$  und  $R^{10}$  jeweils Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 oder 2 C-Atomen, vorzugsweise Methyl, bedeuten und

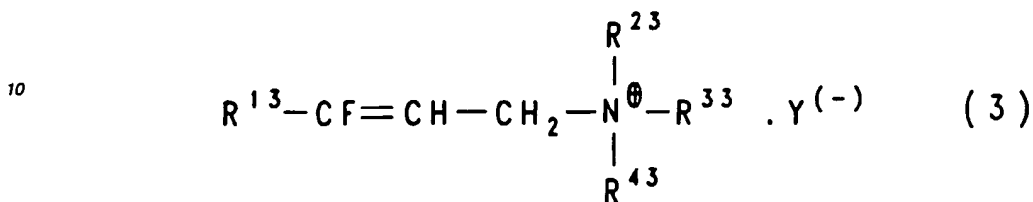
$R^8$  Wasserstoff oder Halogen, vorzugsweise Chlor, ist und

X für ein stöchiometrisches Äquivalent eines Anions steht, insbesondere für ein Chlorid-, Sulfat-, Molybdat-, Phosphormolybdat- oder Borat-Anion.

[0039] Besonders bevorzugt ist ein Ladungssteuermittel der Formel (2), worin R<sup>1</sup> und R<sup>3</sup> Phenylaminogruppen, R<sup>2</sup> eine m-Methylphenylaminogruppe und die Reste R<sup>4</sup> bis R<sup>10</sup> alle Wasserstoff sind.

[0040] Weiterhin geeignet sind Ammonium- und Immoniumverbindungen, wie beschrieben in US-A-5 015 676.

[0041] Weiterhin geeignet sind fluorierte Ammonium- und Immoniumverbindungen, wie beschrieben in US-A-5 069 994, insbesondere solche der Formel (3)



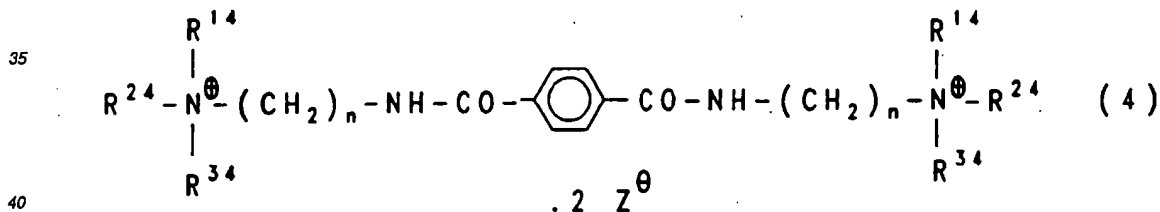
worin

R<sup>13</sup> perfluoriertes Alkyl mit 5 bis 11 C-Atomen,  
R<sup>23</sup>, R<sup>33</sup> und R<sup>43</sup> gleich oder verschieden sind und Alkyl mit 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 2, C-Atomen bedeuten und  
Y ein stöchiometrisches Äquivalent eines Anions, vorzugsweise eines Tetrafluoroborat- oder Tetraphenylborat-Anions ist.

Vorzugsweise bedeutet

R<sup>13</sup> perfluoriertes Alkyl mit 5 bis 11 C-Atomen,  
R<sup>23</sup> und R<sup>33</sup> Ethyl und  
R<sup>43</sup> Methyl.

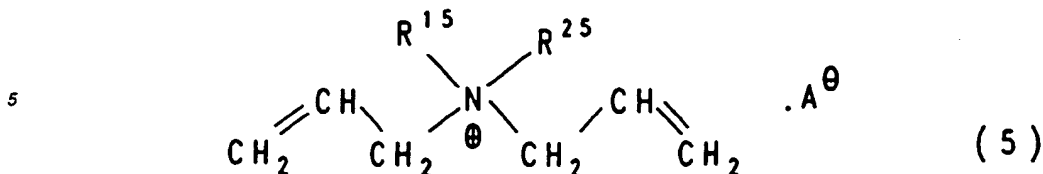
[0042] Weiterhin geeignet sind biskationische Säureamide, wie beschrieben in WO 91/10172, insbesondere solche der Formel (4)



worin

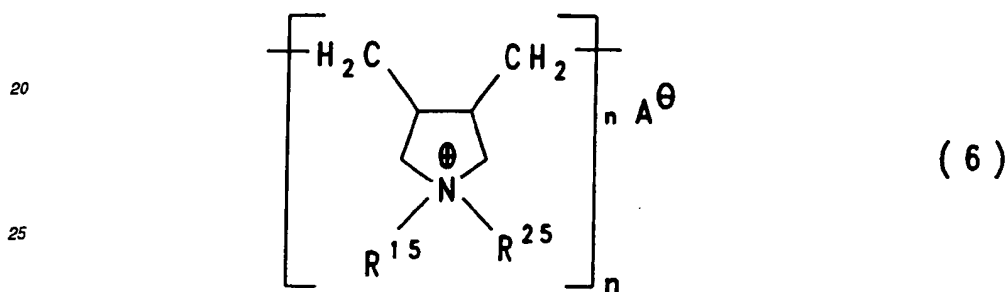
R<sup>14</sup>, R<sup>24</sup> und R<sup>34</sup> gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 5 C-Atomen, vorzugsweise Methyl, sind,  
n für eine ganze Zahl von 2 bis 5 steht, und  
Z für ein stöchiometrisches Äquivalent eines Anions steht, vorzugsweise für ein Tetraphenylborat-Anion.

[0043] Weiterhin geeignet sind Diallylammoniumverbindungen, wie beschrieben in DE-A-4 142 541, insbesondere solche der Formel (5)



10 worin

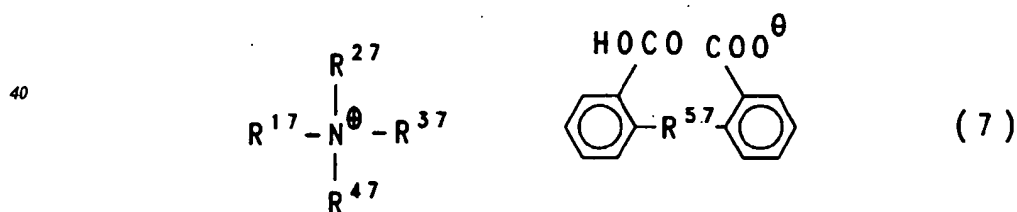
15  $\text{R}^{15}$  und  $\text{R}^{25}$  gleiche oder verschiedene Alkylgruppen mit 1 bis 5, vorzugsweise 1 oder 2, C-Atomen bedeuten, insbesondere aber für Methylgruppen stehen und  $\text{A}^-$  für ein stöchiometrisches Äquivalent eines Anions steht, vorzugsweise für ein Tetraphenylborat-Anion steht, sowie die aus diesen erhaltlichen polymeren Ammoniumverbindungen der Formel (6), wie beschrieben in DE-A-4 029 652 oder DE-A-4 103 610,



30

worin  $n$  einen Wert hat, der Molekulargewichten von 5000 bis 500000 g/mol entspricht. Besonders bevorzugt sind jedoch Verbindungen der Formel (6) mit Molekulargewichten von 40000 bis 400000 g/mol.

35 [0044] Weiterhin geeignet sind Arylsulfid-Derivate, wie beschrieben in DE-A-4 031 705, insbesondere solche der Formel (7)

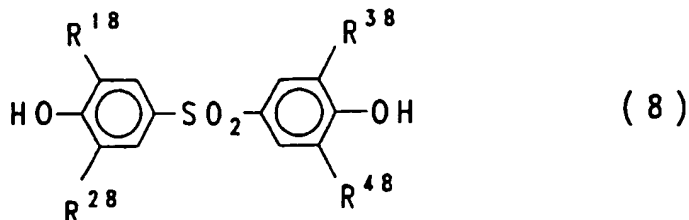


worin

50  $\text{R}^{17}$ ,  $\text{R}^{27}$ ,  $\text{R}^{37}$  und  $\text{R}^{47}$  gleiche oder verschiedene Alkylgruppen mit 1 bis 5, vorzugsweise 2 oder 3, C-Atomen bedeuten, und  $\text{R}^{57}$  einer der zweiwertigen Reste -S-, -S-S-, -SO- oder -SO<sub>2</sub>- ist. Beispielsweise sind  $\text{R}^{17}$  bis  $\text{R}^{47}$  Propylgruppen und  $\text{R}^{57}$  die Gruppe -S-S-.

55 [0045] Weiterhin geeignet sind Phenolderivate, wie beschrieben in EP-A-0 258 651, insbesondere solche der Formel (8)



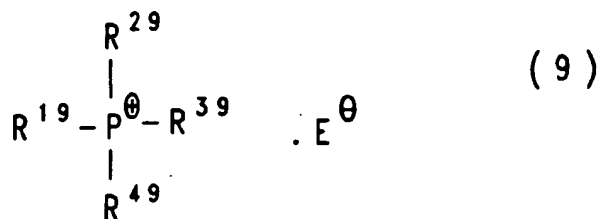


worin

$\text{R}^{18}$  und  $\text{R}^{38}$  Alkyl- oder Alkenylgruppen mit 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3, C-Atomen, und  $\text{R}^{28}$  und  $\text{R}^{48}$  Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 3, vorzugsweise Methyl, bedeuten.

Als Beispiele seien die Verbindungen genannt, in denen  $\text{R}^{18}$  bis  $\text{R}^{48}$  Methylgruppen sind oder in denen  $\text{R}^{28}$  und  $\text{R}^{48}$  Wasserstoff sind und  $\text{R}^{18}$  und  $\text{R}^{38}$  für die Gruppe  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  stehen.

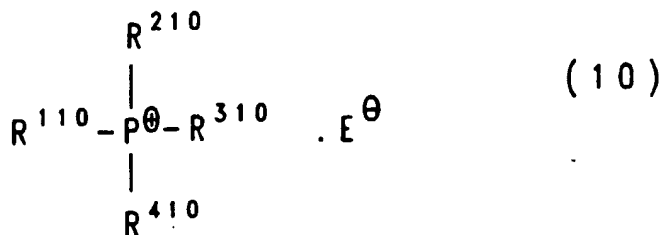
[0046] Weiterhin geeignet sind Phosphoniumverbindungen und fluorierte Phosphoniumverbindungen, wie beschrieben in US-A-5 021 473 und in US-A-5 147 748, insbesondere solche der Formeln (9)



worin

$\text{R}^{19}$ ,  $\text{R}^{29}$ ,  $\text{R}^{39}$  und  $\text{R}^{49}$  gleiche oder verschiedene Alkylgruppen mit 1 bis 8, vorzugsweise 3 bis 6, C-Atomen, bedeuten und  $\text{E}^{\ominus}$  für ein stöchiometrisches Äquivalent eines Anions steht, vorzugsweise für ein Halogenid-Anion;

und (10)



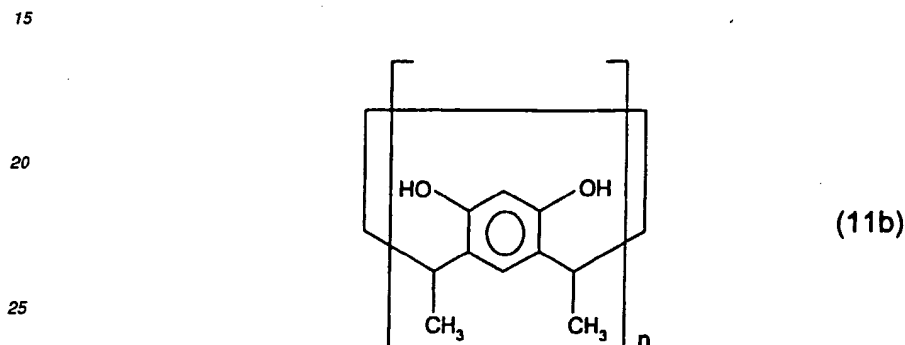
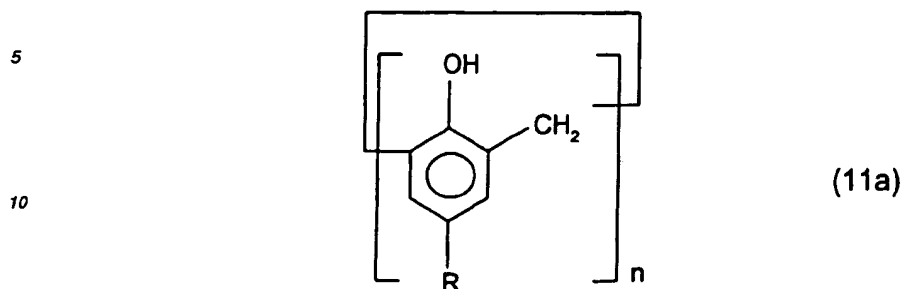
worin

$\text{R}^{110}$  ein hochfluorierter Alkylrest mit 5 bis 15, vorzugsweise 6 bis 10, C-Atomen,  $\text{R}^{210}$ ,  $\text{R}^{310}$  und  $\text{R}^{410}$  Alkyl mit 3 bis 10 C-Atomen oder Phenyl sind.

[0047] Als Beispiel für eine Verbindung der Formel (9) sei genannt Tetrabutylphosphonium-bromid, als Beispiele für Verbindungen der Formel (10) seien genannt die Verbindungen mit  $\text{R}^{110} = \text{C}_8\text{F}_{17}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $\text{R}^{210} = \text{R}^{310} = \text{R}^{410} = \text{Phenyl}$  und  $\text{E}^{\ominus} = \text{PF}_6^{\ominus}$  oder das Tetraphenylborat-Anion.

[0048] Weiterhin geeignet sind Calix(n)arene, wie beschrieben in EP-A-0 385 580 und wie beschrieben in EP-A-0 516

434, insbesondere solche der Formel (11a) und (11b) (Angew. Chemie (1993), 195, 1258)



worin

30

n eine Zahl von 3 bis 12 ist und

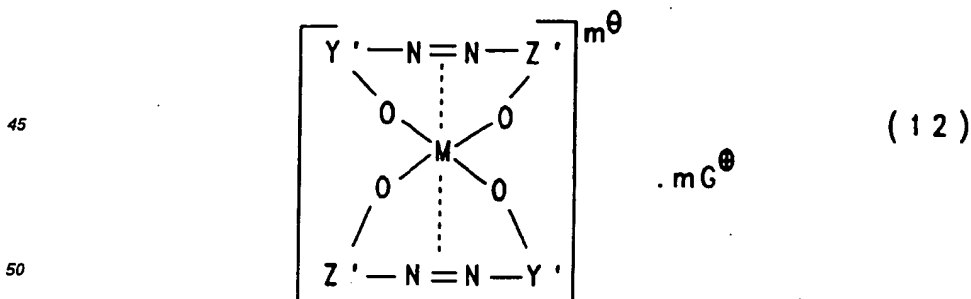
R für Wasserstoff, Halogen, vorzugsweise Chlor, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, Aryl, z.B. Benzyl oder Phenethyl,

35

-NO<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub> oder NHR<sup>111</sup> steht, wobei R<sup>111</sup> Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, gegebenenfalls C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsubstituiertes Phenyl oder -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> bedeutet.

[0049] Weiterhin geeignet sind Metallkomplexverbindungen, wie Chrom-, Kobalt-, Eisen-, Zink- oder Aluminium-Azo-komplexe oder Chrom-, Kobalt-, Eisen-, Zink- oder Aluminium-Salicyl- oder Borsäurekomplexe der Formeln (12), (13) und (14)

40

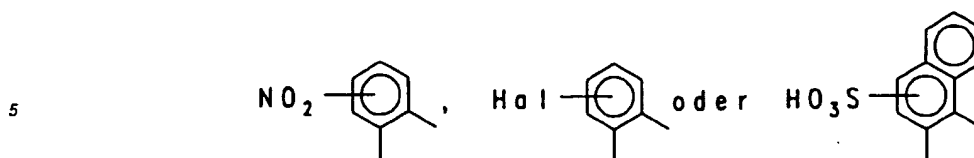


worin

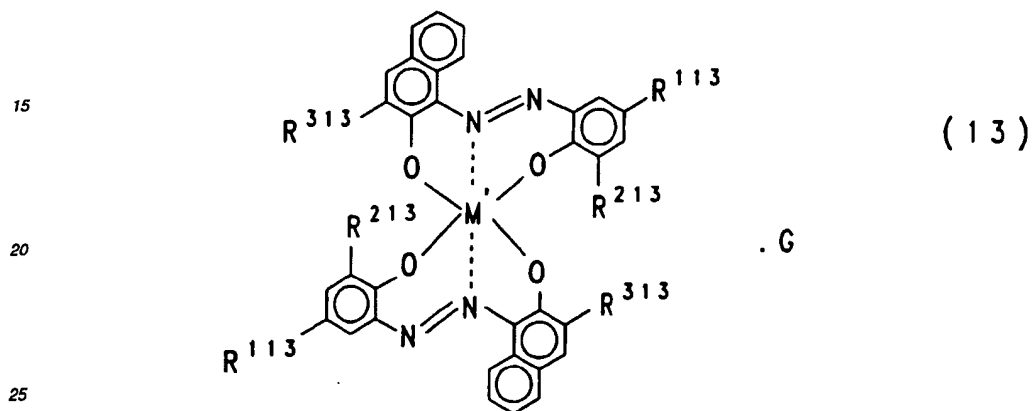
55

M ein 2- oder 3-wertiges Metallatom, vorzugsweise Chrom, Kobalt, Eisen, Zink oder Aluminium bedeutet, oder auch ein Nichtmetall wie Bor oder Si,

Y' und Z' für zweibindige aromatische Ringe, vorzugsweise der Formeln

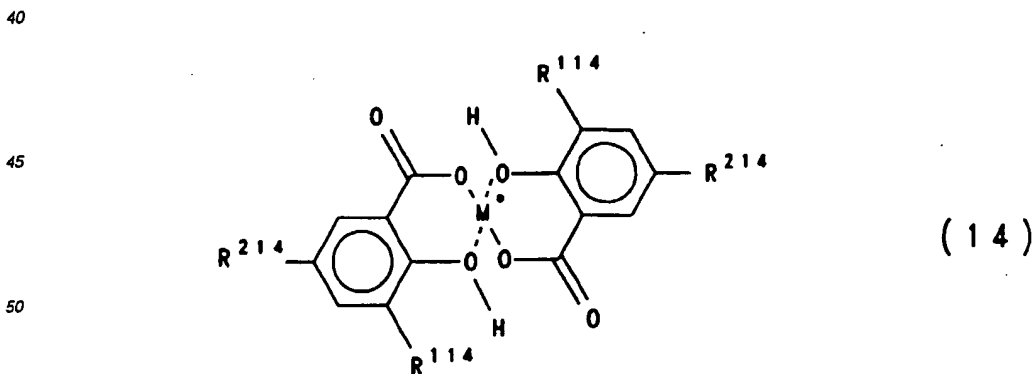


10 stehen, und m eine der Zahlen 1 oder 2 ist;



30 worin

M' ein 2- oder 3-wertiges Metallatom, vorzugsweise Chrom, Kobalt, Eisen,  
 $\text{R}^{113}$  Wasserstoff, Halogen, vorzugsweise Cl, Nitro oder Amidosulfonyl,  
 $\text{R}^{213}$  Wasserstoff oder Nitro,  
 $\text{R}^{313}$  Wasserstoff, die Sulfonsäuregruppe,  $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}^{413}$  ist, wobei  $\text{R}^{413}$  Phenyl, Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen, das  
 gegebenenfalls durch eine Mono-, Di- oder Trialkylaminogruppe substituiert ist, bedeutet und  
 G in Formel (12) und (13) jeweils ein Gegenion ist, das die Neutralität des Komplexes herstellt, vorzugsweise ein  
 oder mehrere Protonen, ein oder mehrere Alkali- oder Ammonium-Ionen;



55

worin

# EP 0 908 789 A1

M' ein zweiwertiges Metall-Zentralatom, vorzugsweise ein Zinkatom,  
 $R^{114}$  und  $R^{214}$  gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 8, vorzugsweise 3 bis 6, C-Atomen, beispielsweise tert. Butyl, bedeuten.

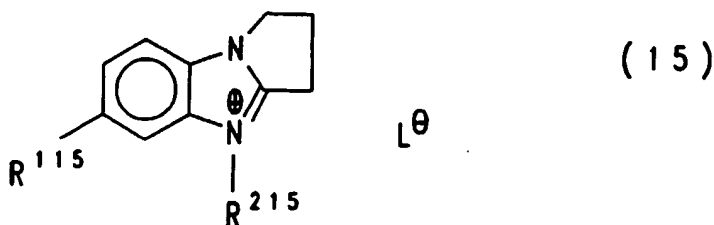
[0050] Derartige Verbindungen sind charakterisiert durch die CAS-Nummern 31714-55-3, 104815-18-1, 84179-68-8, 110941-75-8, 32517-36-5, 38833-00-00, 95 692-86-7, 85414-43-3, 136709-14-3, 135534-82-6, 135534-81-5, 127800-82-2, 114803-10-0, 114803-08-6.

[0051] Beispiele für besonders bevorzugte Metallkomplexverbindungen der Formel (13) sind in der nachfolgenden Tabelle 1 angegeben:

Tabelle 1

$R^{113}$	$R^{213}$	$R^{313}$	$R^{413}$	M'	G
Cl	H	H	-	Cr	$H^+$
$NO_2$	$NO_2$	$-CONHR^{413}$	Phenyl	Cr	$H^+/Na^+/NH_4^+$
Cl	H	$-CONHR^{413}$	Phenyl	Fe	$H^+/Na^+/NH_4^+$
Cl	H	$-CONHR^{413}$	$-(CH_2)_3-N^+(CH_3)_3$	Cr	$Cl^-$
$-SO_2NH_2$	H	H	-	Co	$H^+/Na^+/NH_4^+$

[0052] Weiterhin geeignet sind Benzimidazolone, wie beschrieben in EP-A-0 347 695, insbesondere solche der Formel (15)



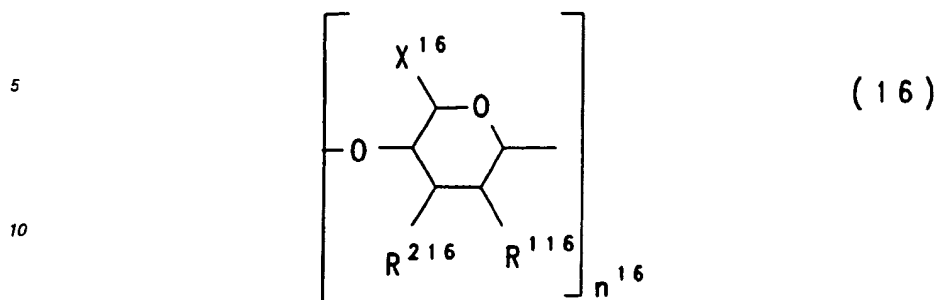
worin

$R^{115}$  ist ein Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen und  $R^{215}$  ein Alkyl mit 1 bis 12

C-Atomen und L ein stöchiometrisches Äquivalent eines Anions, insbesondere ein Chlorid- oder Tetrafluorborat-Anion.

[0053] Als Beispiel sei die Verbindung mit  $R^{115} = CH_3$  und  $R^{215} = C_{11}H_{23}$  genannt.

[0054] Weiterhin geeignet sind ringförmig verknüpfte Oligosaccharide, wie beschrieben in DE-A-4 418 842, insbesondere solche der Formel (16)



15  
 worin  $n^{16}$  eine Zahl zwischen 3 und 100 ist,  $R^{116}$  und  $R^{216}$  die Bedeutung OH,  $OR^{316}$ , wobei  $R^{316}$  substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl-( $C_1$ - $C_{18}$ ), Aryl-( $C_6$ - $C_{12}$ ) oder Tosyl bedeuten, und  $X^{16}$  die Bedeutung  $CH_2OH$  oder  $CH_2COR^{316}$  hat. Als Beispiele seien genannt:

20  
 $n^{16} = 6$ ,  $R^{116}$  und  $R^{216} = OH$ ,  $X^{16} = CH_2OH$   
 $n^{16} = 7$ ,  $R^{116}$  und  $R^{216} = OH$ ,  $X^{16} = CH_2OH$   
 $n^{16} = 8$ ,  $R^{116}$  und  $R^{216} = OH$ ,  $X^{16} = CH_2OH$ .

25  
**[0055]** Weiterhin geeignet sind Polymersalze, wie beschrieben in DE-A-4 332 170, deren anionische Komponente ein Polyester ist, der aus dem Reaktionsprodukt der einzelnen Komponenten a), b) und c) sowie gegebenenfalls d) und gegebenenfalls e) besteht, wobei

- 30  
 a) eine Dicarbonsäure oder ein reaktives Derivat einer Dicarbonsäure, welche frei von Sulfogruppen sind,  
 b) eine difunktionelle aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Sulfoverbindung, deren funktionelle Gruppen Hydroxyl oder Carboxyl, oder Hydroxyl und Carboxyl, sind,  
 c) ein aliphatisches, cycloaliphatisches oder aromatisches Diol, ein Polyetherdiol oder ein Polycarbonatdiol,  
 d) eine polyfunktionelle Verbindung (Funktionalität  $> 2$ ), deren funktionelle Gruppen Hydroxyl oder Carboxyl, oder Hydroxyl und Carboxyl, sind und  
 e) eine Monocarbonsäure ist  
 35  
 und deren kationische Komponente Wasserstoffatome oder Metallkationen sind.

40  
**[0056]** Weiterhin geeignet sind Cyclooligosaccharid-Verbindungen, wie sie beispielsweise in der DE-A-1 971 1260 beschrieben sind, die durch Umsetzung eines Cyclodextrins oder Cyclodextrin-Derivates mit einer Verbindung der Formel



erhältlich sind, worin  $R^1$  und  $R^2$  Alkyl, bevorzugt  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, bedeuten.

50  
**[0057]** Weiterhin geeignet sind Inter-Polyelektrolyt-Komplexe, wie sie beispielsweise in der DE-A-197 32 995 beschrieben sind.

**[0058]** Geeignet sind Interpolyelektrolyt-Komplexe, die aus einer oder mehreren Polyanionen-bildenden Verbindung(en) und aus einer oder mehreren Polykationenbildenden Verbindung(en) bestehen. Besonders geeignet sind hierbei Verbindungen, die ein Molverhältnis von polymeren kationischen zu polymeren anionischen Gruppen von  
 55  
 0,9:1,1 bis 1,1:0,9 haben.

**[0059]** Weiterhin geeignet, insbesondere bei Anwendung von P.Y. 155 in Flüssigtonern (Handbook of Imaging Materials, 1991, Marcel Dekker, Inc. Kap. 6 Liquid Toner Technology), sind oberflächenaktive, ionische Verbindungen und sogenannte Metallseifen.

[0060] Besonders geeignet sind alkylierte Arylsulfonate, wie Bariumpetronate, Calciumpetronate, Bariumdinonylnaphthalensulfonate (basisch und neutral), Calciumdinonylsulfonat oder Dodecylbenzolsulfonsäure-Na-salz und Polyisobutylensuccinimide (Chevrons Oloa 1200).

Weiterhin geeignet sind Soyalecithin und N-Vinylpyrrolidon-Polymere. Weiterhin geeignet sind Natriumsalze von phosphatierten Mono- und Diglyceriden mit gesättigten und ungesättigten Substituenten, AB- Diblockcopolymere von A: Polymere von 2-(N,N)di-methylaminoethyl-methacrylat quarternisiert mit Methyl-p-toluolsulfonat, und B: Poly-2-ethylhexylmethacrylat.

Weiterhin geeignet, insbesondere in Flüssigtonern, sind di- und trivalente Carboxylate, insbesondere Aluminium-tristearat, Bariumstearat, Chromstearat, Magnesiumoktat, Calciumstearat, Eisennaphthalit und Zinknaphthalit.

[0061] Weiterhin sind geeignet chelatisierende Ladungssteuermittel, wie in EP 0 636 945 A1 beschrieben.

[0062] Weiterhin geeignet sind metallische (ionische) Verbindungen, wie in EP 0 778 501 A1 beschrieben.

[0063] Weiterhin geeignet sind Phosphat-Metallsalze wie in JA 9 (1997)-106107 beschrieben.

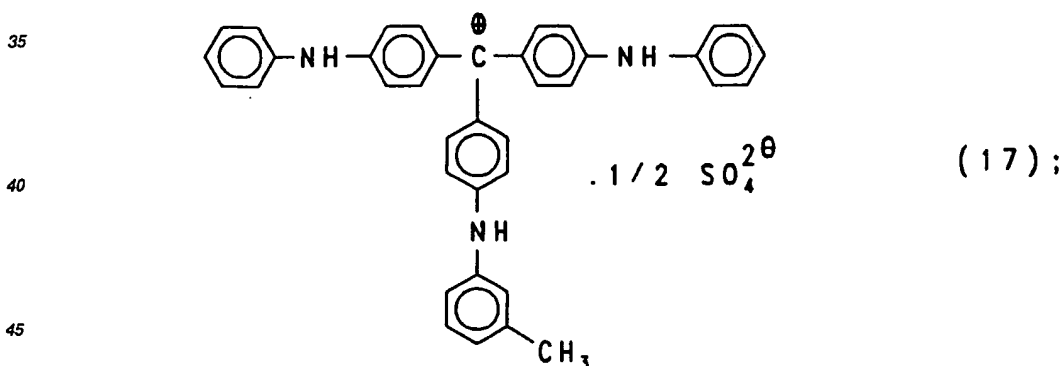
[0064] Weiterhin geeignet sind Azine der folgenden Colour-Index-Nummern: C.I. Solvent Black 5, 5:1, 5:2, 7, 31 und 50; C.I. Pigment Black 1, C.I. Basic Red 2 und C.I. Basic Black 1 und 2.

[0065] Grundsätzlich ist C.I. Pigment Yellow 155 für Kombinationen mit positiven und negativen Ladungssteuermitteln (CCA) geeignet. Zweckmäßig sind dabei Pigmentkonzentrationen von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, an Ladungssteuermittel, bezogen auf das Gesamtgewicht des elektrophotographischen Toners oder Entwicklers, Pulvers oder Pulverlacks, um die gewünschte Polarität einzustellen. Ein besonderer Vorteil hierbei ist das schnelle Erreichen des Aufladungsspitzenwertes und dessen gute Konstanz.

[0066] Die Kombination von Pigment und Ladungssteuermittel kann nachträglich durch physikalisches Mischen während der Pigmentsynthese, während des Finishvorganges oder durch entsprechendes Aufziehen auf die Pigmentoberfläche (Pigmentcoating) erfolgen.

[0067] Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein elektrophotographischer Toner oder Entwickler, enthaltend ein übliches Tonerbindemittel, 0,1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, an ggf. nuanciertem C.I. Pigment Yellow 155, und 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Toners oder Entwicklers, eines Ladungssteuermittels aus der Klasse der Triphenylmethane, Ammonium- und Immoniumverbindungen; fluorierten Ammonium- und Immoniumverbindungen; biskationischen Säureamide; polymeren Ammoniumverbindungen; Dialkylammoniumverbindungen; Arylsulfid-Derivate; Phenolderivate; Phosphoniumverbindungen und fluorierten Phosphoniumverbindungen; Calix(n)arene; Cyclodextrine; Polyestersalze; Metallkomplexverbindungen; Cyclooligosaccharid-Borkomplexe, Inter-Polyelektrolyt-Komplexe; Benzimidazolone; Azine, Thiazine oder Oxazine.

[0068] Besonders bevorzugt sind elektrophotographische Toner oder Entwickler, die als Ladungssteuermittel eine Verbindung der Formel (17)



oder eine Verbindung der vorstehend genannten Formel (3);

oder eine Verbindung der vorstehend genannten Formel (5), worin R<sup>15</sup> und R<sup>25</sup> jeweils Methyl und A<sup>9</sup> ein Tetraphenylborat-Anion ist;

oder eine Verbindung der vorstehend genannten Formel (6), worin R<sup>15</sup> und R<sup>25</sup> jeweils Methyl, A<sup>9</sup> ein Tetraphenylborat-Anion ist und n einen Wert hat, der Molekulargewichten von 5000 bis 500 000 g/mol entspricht;

oder eine Verbindung der vorstehend genannten Formel (7);

oder eine Verbindung der vorstehend genannten Formel (13), worin R<sup>113</sup> Chlor, R<sup>213</sup> und R<sup>313</sup> Wasserstoff, M' Chrom, Kobalt oder Eisen und G ein oder zwei Protonen ist;

oder ein vorstehend genanntes Polymersalz, dessen anionische Komponente ein Polyester ist, enthalten.

[0069] Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Pulver oder Pulverlack, enthaltend ein epoxid-, carboxyl- oder hydroxylgruppenhaltiges Polyester- oder Acrylharz oder eine Kombination daraus, 0,1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, an ggf. nuanciertem C.I. Pigment Yellow 155 und 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Pulvers oder Pulverlacks, eines Ladungssteuermittels aus den vorstehend für elektrophotographische Toner genannten Klassen und bevorzugten Verbindungen.

[0070] Die gute Eignung des erfindungsgemäßen Azopigments für die Pulverlackanwendung erkennt man an dem bereits bei 3 bar Sprühdruk erreichbaren hohen Ladestrom von 1,6  $\mu\text{A}$  in Beispiel 1.4.2, wobei typischerweise ein Ladestrom von 1  $\mu\text{A}$  als Mindestvoraussetzung für eine genügende Aufladung angesehen wird. Einhergehend mit dem hohen Ladestrom ist eine gute Abscheidequote von deutlich über 50 %.

[0071] Das erfindungsgemäß verwendete Pigment wird zweckmäßigerweise in einer Konzentration von 0,1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung, in das Bindemittel des jeweiligen Toners (flüssig oder trocken), Entwicklern, Lacks, Pulverlacks, Elektretmaterials oder des elektrostatisch zu trennenden Polymers homogen, beispielsweise durch Extrudieren oder Einkneten, eingearbeitet. Dabei können das erfindungsgemäß eingesetzte Pigment als auch die vorstehend erwähnten Ladungssteuermittel als getrocknete und gemahlene Pulver, Dispersionen oder Suspensionen, z.B. in organischen und/oder anorganischen Lösungsmitteln, Preßkuchen (der z.B. zum sogenannten Flush-Verfahren eingesetzt werden kann), sprühgetrocknete Preßkuchen, wie nachstehend beschrieben, Masterbatch, Präparation, angeteigte Paste, als auf geeignete Träger, wie z.B. Kieselgur,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , aus wäßriger oder nicht-wäßriger Lösung aufgezugene Verbindung oder in sonstiger Form zugegeben werden. Der Pigmentgehalt im Preßkuchen und Masterbatch beträgt üblicherweise zwischen 5 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 20 und 50 Gew.-%. Darüberhinaus kann das erfindungsgemäß verwendete Pigment auch als hochkonzentrierter, insbesondere als sprühgetrockneter Preßkuchen eingesetzt werden, wobei hier der Pigmentgehalt zwischen 25 und 95 Gew.-%, bevorzugt zwischen 50 und 90 Gew.-%, liegt. Die Herstellung des sprühgetrockneten Preßkuchens kann nach üblichen Methoden erfolgen. Beispielsweise wird eine wäßrige, wäßrig-organische oder organische Suspension des Pigments in einer geeigneten Apparatur bei üblichen Lufteingangstemperaturen, vorzugsweise zwischen 100 und 400°C, und üblichen Luftaustrittstemperaturen, vorzugsweise zwischen 50 und 200°C, sprühgetrocknet.

[0072] Geeignete Sprühtrocknungsapparaturen sind beispielsweise Gleichstrom-Trockner mit Zentrifugalzerstäubung, Luftbesen, Gegen-/Gleichstrom-Trockner mit Zweistoffdüsen-Zerstäubung sowie auch Zweipunktaustragung des Trockenproduktes, Gegen-/Gleichstrom-Trockner mit Druckdüsenzerstäubung und Zweipunktaustragung sowie Geräte, die auf Gleichstromtrocknung und Zweidüsen-Zerstäubung basieren.

[0073] Der sprühgetrocknete Preßkuchen von Pigment Yellow 155 ist besonders staubarm, gut rieselfähig, leicht dispergierbar und gut dosierbar.

[0074] Ebenso kann das erfindungsgemäß verwendete Pigment grundsätzlich auch schon bei der Herstellung der jeweiligen Bindemittel zugegeben werden, d.h. im Verlauf von deren Polymerisation, Polyaddition oder Polykondensation.

[0075] Die Höhe der elektrostatischen Aufladung der elektrophotographischen Toner oder der Pulverlacke, in welche das erfindungsgemäße Pigment homogen eingearbeitet wird, kann nicht vorhergesagt werden und wird an Standardtestsystemen unter gleichen Bedingungen (gleiche Dispergierzeiten, gleiche Teilchengrößenverteilung, gleiche Teilchenform) bei etwa 20°C und 50 % relativer Luftfeuchte gemessen. Die elektrostatische Aufladung des Toners erfolgt durch Verwirbelung mit einem Carrier, d.h. einem standardisierten Reibungspartner (3 Gewichtsteile Toner auf 97 Gewichtsteile Carrier), auf einer Rollbank (150 Umdrehungen pro Minute). Anschließend wird an einem üblichen q/m-Meßstand die elektrostatische Aufladung gemessen (J.H. Dessauer, H.E. Clark, "Xerography and related Processes", Focal Press, N.Y., 1965, Seite 289; J.F. Hughes, "Electrostatic Powder Coating", Research Studies Press Ltd. Letchworth, Hertfordshire, England, 1984, Chapter 2). Bei der Bestimmung des q/m-Wertes oder der Triboaufladung von Pulverlacken ist die Teilchengröße von großem Einfluß, weshalb bei den durch Sichtung erhaltenen Toner- oder Pulverlackproben streng auf einheitliche Teilchengrößenverteilung geachtet wird. So wird für Toner eine mittlere Teilchengröße von 10  $\mu\text{m}$  angestrebt, während für Pulverlacke eine mittlere Teilchengröße von 50  $\mu\text{m}$  praktikabel ist.

[0076] Die Triboversprühung der Pulver(lacke) wird mit einem Sprühgerät mit einem Normsprührohr und einer Sterninnenstange bei maximalem Pulverdurchsatz mit einem Sprühdruk von 3 bar durchgeführt. Der zu besprühende Gegenstand wird hierzu in einer Spritzkabine aufgehängt und aus ca. 20 cm Abstand direkt von vorne ohne weitere Bewegung des Sprühgerätes besprüht. Die jeweilige Aufladung des versprühten Pulvers wird anschließend mit einem "Meßgerät zur Messung von triboelektrischer Ladung von Pulvern" der Firma Intec (Dortmund) gemessen. Zur Messung wird die Meßantenne des Meßgerätes direkt in die aus dem Sprühgerät austretende Pulverwolke gehalten. Die aus der elektrostatischen Ladung von Pulverlack oder Pulver sich ergebende Stromstärke wird in  $\mu\text{A}$  angezeigt. Die Abscheidequote wird anschließend in % durch eine Differenzwiegung aus versprühtem und abgeschiedenem Pulverlack bestimmt.

**[0077]** Die Transparenz des erfindungsgemäßen Azopigments in Tonerbindemittelsystemen wird wie folgt untersucht: In 70 Gew.-Teile eines Rohfirnis (bestehend aus 15 Gew.-Teilen des jeweiligen Tonerharzes und 85 Gew.-Teilen Ethylacetat) werden 30 Gew.-Teile des pigmentierten Testtoners (Herstellung siehe Beispiel 1.4.1) mit einem Dissolver eingerührt (5 min bei 5000 upm).

5 Der so erzeugte Testtonerfirnis wird gegen einen gleichermaßen erzeugten Standardpigmentfirnis mit einem Handcoater auf geeignetes Papier (z.B. Buchdruckpapier) aufgerakelt. Eine geeignete Rakelgröße ist z.B. K bar N 3 (= 24 µm Rakelschichtdicke). Das Papier hat zur besseren Bestimmung der Transparenz einen schwarzen Balken aufgedruckt, die Transparenzunterschiede in dL-Werten werden nach DIN 55 988 bestimmt, bzw. nach der Prüfvorschrift Marketing Pigmente, Hoechst AG "Visuelle und Farbmetrische Bewertung" vom 13.09.1990 (Nr. 1/1) bewertet.

10 **[0078]** Der bei der Pigmentcharakterisierung angegebene Restsalzgehalt beschreibt die spezifische Leitfähigkeit des Extraktes einer wäßrigen Pigmentsuspension (Gemäß Prüfvorschrift Marketing Pigmente, Hoechst AG Nr. 1/10 (2/91) "Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit am Extrakt einer wäßrigen Pigmentsuspension"), der entsprechend angegebene pH-Wert wird nach der Prüfvorschrift Marketing Pigmente, Hoechst AG, 1/9 (2/91) "Bestimmung des pH-Wertes am Extrakt einer wäßrigen Pigmentsuspension" bestimmt, wobei bei beiden Bestimmungsmethoden bidestilliertes

15 Wasser anstelle des in der Prüfvorschrift genannten E-Wasser (= entionisiertes Wasser) verwendet wird.  
**[0079]** Weiterhin wurde gefunden, daß C.I. Pigment Yellow 155 als Farbmittel in Ink-jet Tinten auf wäßriger und nicht wäßriger Basis, insbesondere in solchen Tinten, die nach dem Hot-melt-Verfahren arbeiten, geeignet ist. Hot-Melt-Tinten basieren meist auf Wachsen, Fettsäuren, Fettalkoholen oder Sulfonamiden, die bei Raumtemperatur fest sind und bei Erwärmen flüssig werden, wobei der bevorzugte Schmelzbereich zwischen ca. 60°C und ca. 140°C liegt. Gegenstand der Erfindung ist auch eine Hot-Melt Ink-Jet-Tinte, bestehend im wesentlichen aus 20 bis 90 Gew.-% Wachs, 1 bis 10 Gew.-% C.I. Pigment Yellow 155 und weiteren üblichen Zusatzstoffen und Hilfsmitteln, wie z.B. 0 bis 20 Gew.-% eines zusätzlichen Polymers (als "Farbstofflöser"), 0 bis 5 Gew.-% Dispergierhilfsmittel, 0 bis 20 Gew.-% Viskositätsveränderer, 0 bis 20 Gew.-% Plastifizierer, 0 bis 10 Gew.-% Klebrigkeitszusatz, 0 bis 10 Gew.-% Transparenzstabilisator (verhindert z.B. Kristallisation der Wachse) sowie 0 bis 2 Gew.-% Antioxidans. Typische Zusatzstoffe und Hilfsmittel sind z.B. in US-PS 5,560,760 beschrieben.

25 **[0080]** Gegenstand der Erfindung sind auch Ink-Jet-Tinten auf wäßriger Basis (Mikroemulsionstinten), enthaltend 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 20 Gew.-%, C.I. Pigment Yellow 155, 5 bis 99 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 94,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder hydrotrope Verbindung.

30 **[0081]** Gegenstand der Erfindung sind auch "Solvent based" Ink-Jet-Tinten, enthaltend 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 20 Gew.-%, C.I. Pigment Yellow 155, 85 bis 94,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder hydrotrope Verbindungen.

**[0082]** Zur Herstellung der Ink-Jet-Tinten benutztes Wasser wird vorzugsweise in Form von destilliertem oder entsalztem Wasser eingesetzt.

35 **[0083]** Bei den in den Ink-Jet-Tinten enthaltenen Lösungsmitteln kann es sich um ein organisches Lösungsmittel oder um ein Gemisch derartiger Lösungsmittel handeln. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise ein- oder mehrwertige Alkohole, deren Ether und Ester, z.B. Alkanole, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen, wie z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol; zwei- oder dreiwertige Alkohole, insbesondere mit 2 bis 5 C-Atomen, z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,2,6-Hexantriol, Glycerin, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Tripropylenglykol, Polypropylenglykol; niedere Alkylether von mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. Ethylenglykolmono-methyl-, -ethyl- oder -butylether, Triethylenglykolmono-methyl- oder -ethyl-ether; Ketone und Ketonalkohole wie z.B. Aceton, Methylethylketon, Diethylketon, Methylisobutylketon, Methylpentylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, Diacetonalkohol; Amide, wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Toluol und n-Hexan.

45 **[0084]** Als hydrotrope Verbindungen, die gegebenenfalls auch als Lösungsmittel dienen, können beispielsweise Formamid, Harnstoff, Tetramethylharnstoff, ε-Caprolactam, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Butylglykol, Methylcellosolve, Glycerin, N-Methylpyrrolidon, 1,3-Diethyl-2-imidazolidinon, Thiodiglykol, Natrium-Benzolsulfonat, Na-Xylolsulfonat, Na-Toluolsulfonat, Natrium-Cumolsulfonat, Na-Dodecylsulfonat, Na-Benzozat, Na-Salicylat oder Natrium-Butylmonoglykolsulfat eingesetzt werden.

50 **[0085]** Weiterhin können die erfindungsgemäßen Ink-Jet-Tinten noch übliche Zusatzstoffe enthalten, beispielsweise Konservierungsmittel, kationische, anionische oder nichtionogene oberflächenaktive Substanzen (Tenside und Netzmittel), sowie Mittel zur Regulierung der Viskosität, z.B. Polyvinylalkohol, Cellulosederivate, oder wasserlösliche natürliche oder künstliche Harze als Filmbildner bzw. Bindemittel zur Erhöhung der Haft- und Abriebfestigkeit.

**[0086]** Amine, wie z.B. Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, N,N-Dimethylethanolamin oder Diisopropylamin, dienen hauptsächlich zur Erhöhung des pH-Wertes der Aufzeichnungsflüssigkeit. Sie sind normalerweise zu 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% in der Aufzeichnungsflüssigkeit vorhanden.

55 **[0087]** Die erfindungsgemäßen Ink-Jet-Tinten können hergestellt werden, indem ggf. nuanciertes C.I. Pigment Yellow 155 als Pulver, als Pigmentpräparation, als Suspension oder als Preßkuchen in das wäßrige oder nicht-wäßrige Medium der Ink-Jet-Tinte eindispersiert wird. Der Preßkuchen kann auch ein hochkonzentrierter, insbesondere sprüh-



getrockneter, Preßkuchen, wie vorstehend beschrieben sein.

[0088] Darüber hinaus ist C.I. Pigment Yellow 155 auch geeignet als Farbmittel für Farbfilter, sowohl für die subtraktive wie für die additive Farberzeugung (P. Gregory "Topics in Applied Chemistry: High Technology Application of Organic Colorants" Plenum Press, New York 1991, S. 15-25).

5 [0089] In den nachfolgenden Beispielen bedeuten Teile Gewichtsteile und Prozent Gewichtsprozent.

#### Beispiel 1

##### 1.1 Synthese

10

[0090]

###### a) Diazokomponente

15 In eine Mischung von 200 Teilen Wasser und 70 Teilen HCl (31%ig) werden unter Rühren 41,8 Teile Aminoterephthalsäuredimethylester eingetragen und mehrere Stunden gerührt.

Bei 10 bis 15°C wird durch Zugabe von 35 Teilen NaNO<sub>2</sub>-Lösung (40 %ig) diazotiert und 1 bis 1,5 Std. gerührt. Der Nitritüberschuß wird mit Amidosulfonsäure zerstört. Mit Natriumacetatlösung (4N) wird anschließend unter Eiskühlung auf pH 4,5 gestellt.

20

###### b) Kupplungskomponente

Zu 450 Teilen Wasser fügt man 430 Teile NaOH (33 %ig) hinzu und löst unter Rühren 27,6 Teile 1,4-Bis-(acetoacetyl-amino)-benzol. Es werden 170 Teile Eis zugegeben und anschließend wird unter Rühren mit 263 Teilen Eisessig die Kupplungskomponente gefällt.

25

###### c) Kupplung

Die Kupplungssuspension (b) wird in 40 Minuten unter Rühren zur Diazokomponente (a) zudosiert. Es wird ca. 2 Stunden nachgerührt und eventueller Diazoüberschuß durch Zugabe weiterer Kupplungskomponente gekuppelt.

30

d) Anschließend wird der Ansatz durch Einleiten vom Wasserdampf auf 98°C aufgeheizt, 1 Stunde bei 98°C gerührt und heiß abgesaugt. Das Produkt wird salzfrei gewaschen und bei 80°C im Vakuum getrocknet.

[0091] Die erhaltenen 68 Teile des grünstichigen Gelbpigmentes P.Y. 155 werden über eine Stiftmühle gemahlen.

##### 1.2 Pigmentcharakteristik

35

[0092]

BET-Oberfläche: 39,8 m<sup>2</sup>/g

Restfeuchte (Ausheizbirne): 0,65 %

40

Restsalzgehalt: 90 µS/cm

pH: 6,5

[0093] Thermostabilität: Eine DTA (Differentialthermoanalyse), 3°C/min Aufheizrate, geschlossene Glasampulle, zeigt eine Thermostabilität von deutlich größer als 300°C (Beginnende Zersetzung ab 310°C).

45

[0094] Teilchengröße und -form (elektronenmikroskopisch ausgezählte Massenverteilung): Teilchengröße und Teilchenform werden durch elektronenmikroskopische Aufnahme des Pigmentpulvers bestimmt. Hierzu wird das Pigment 15 min in Wasser dispergiert und anschließend aufgesprüht. Die Aufnahmen erfolgen bei 13000-facher und 29000-facher Vergrößerung.

50

Teilchengröße:

[0095]

d<sub>25</sub>: 50 nm      d<sub>50</sub>: 65 nm      d<sub>95</sub>: 83 nm

55

Röntgenbeugungsdiagramm (CuK<sub>α</sub>-Strahlung):

2 Theta (s= stark, m= mittel, w= schwach):

2 Theta	Intensität (relative Intensität)		Halbwertsbreite (2 Theta)
3,8	w	(10 %)	1,2
9,9	s	(53 %)	1,5
16,6	m	(13 %)	2,3
20,4	m	(14 %)	2,0
26,4	s	(100 %)	1,5

#### 15 Dielektrische Kenndaten

[0096]

$\epsilon$  (1 kHz) : 5,1  
 20  $\tan \delta$  (1 kHz) :  $2 \cdot 10^{-2}$   
 $\Omega \cdot \text{cm}$  :  $1 \cdot 10^{16}$

#### 1.3 Transparenz

25 [0097] In einem Tonerharz (Polyester auf Bisphenol-A-Basis) wurde eine verbesserte Transparenz gemessen (24  $\mu\text{m}$  Schichtdicke), wobei der pigmentierte Testtoner wie in Beispiel 1.4.1 hergestellt wurde.

[0098] Gegenüber dem im Vergleichsbeispiel 2 angegebenen Standard wird bei ca. 50 %-iger Farbstärke eine um 4-5 Bewertungseinheiten erhöhte Transparenz gefunden.

30 [0099] Bewertung der Transparenzunterschiede nach Prüfvorschrift 1/1:1  $\Delta$  Spur, 2  $\Delta$  etwas; 3  $\Delta$  merklich; 4  $\Delta$  deutlich; 5  $\Delta$  wesentlich; 6  $\Delta$  bedeutend transparenter.

#### 1.4 Elektrostatische Eigenschaften

##### 1.4.1 Toner

35 [0100] 5 Teile des Pigmentes aus Beispiel 1.1 werden mittels eines Kneters innerhalb von 30 Min. in 95 Teile eines Tonerbindemittels (Polyester auf Bisphenol-A-Basis, <sup>®</sup>Almacryl T500) homogen eingearbeitet. Anschließend wird auf einer Labor-Universalmaschine gemahlen und dann auf einem Zentrifugalsichter klassifiziert. Die gewünschte Teilchenfraktion (4 bis 25  $\mu\text{m}$ ) wird mit einem Carrier aktiviert, der aus mit Silikon beschichteten Ferrit-Teilchen der Größe 50 bis 200  $\mu\text{m}$  (Schüttdichte 2,75 g/cm<sup>3</sup>) besteht (FBM 96-100; Fa. Powder Techn.).

40 [0101] Die Messung erfolgt an einem üblichen q/m-Meßstand. Durch Verwendung eines Siebes mit einer Maschenweite von 25  $\mu\text{m}$  wird sichergestellt, daß bei den Tonerausblasungen kein Carrier mitgerissen wird. Die Messungen erfolgen bei ca. 50 %iger relativer Luftfeuchte. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer werden folgende q/m-Werte [ $\mu\text{C/g}$ ] gemessen:

Aktivierdauer	Aufladung q/m [ $\mu\text{C/g}$ ]
5 Min.	-14
10 Min.	-14
30 Min.	-12
2 Std.	-9
24 Std.	-7

## 1.4.2 Pulverlack

[0102] 5 Teile des Pigmentes werden, wie in Beispiel 1.4.1 beschrieben, in 95 Teile eines Pulverlackbindemittels auf Basis eines TGIC-Polyester, z.B. <sup>®</sup>Uralac P 5010 (DSM, Holland), homogen eingearbeitet. Zur Bestimmung der Abscheidequote werden 30 g des Test-Pulverlackes mit einem definierten Druck durch eine Tribopistole versprüht. Durch Differenzwiegung läßt sich die abgeschiedene Pulverlackmenge bestimmen und eine Abscheidequote in % definieren sowie durch die Ladungsübertragung ein Stromfluß ( $\mu\text{A}$ ) abgreifen.

10

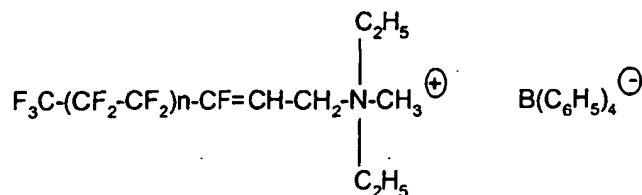
Druck [bar]	Strom [ $\mu\text{A}$ ]	Abscheidequote [%]
3	1,6	77

## 15 1.4.3 Toner

[0103] 5 Teile des Pigmentes aus Beispiel 1.1 und 1 Teil des in DE-A-3 901 153, Herstellungsbeispiel 1, beschriebenen Ladungssteuermittels (hochgradig fluoriertes Ammoniumsalz mit  $n = 2-5$ ) der Formel

20

25



30 werden wie in Beispiel 1.4.1 beschrieben in ein Polyester-Tonerbindemittel eingearbeitet und vermessen. In Abhängigkeit von den Aktivierdauer werden folgende  $q/m$ -Werte gemessen:

35

Aktivierdauer	$q/m$ [ $\mu\text{C/g}$ ]
5 Min.	-15
10 Min.	-13
30 Min.	-10
2 Std.	-9
24 Std.	-9

40

## 45 1.4.4 Toner

[0104] 5 Teile des Pigmentes aus Beispiel 1.1 werden wie in Beispiel 1.4.1 in ein Tonerharz eingearbeitet und vermessen, wobei jedoch an Stelle des Polyesterharzes ein Styrol-Acrylat-Copolymer 60:40 (<sup>®</sup>Dialec S309, Fa. Diamond Shamrock) als Tonerbindemittel, und als Carrier mit Styrol-Methacryl-Copolymerisat (90:10) beschichtete Magnetitteilchen der Größe 50 - 200  $\mu\text{m}$  (90  $\mu\text{m}$  Xerographic Carrier, Plasma Materials Inc., NH, USA) eingesetzt werden.

[0105] In Abhängigkeit von der Aktivierdauer werden folgende  $q/m$ -Werte gemessen:

55

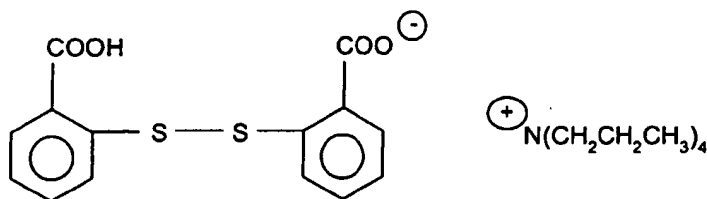
Aktivierdauer	$q/m$ [ $\mu\text{C/g}$ ]
5 Min	-7

(fortgesetzt)

Aktivierdauer	q/m [ $\mu\text{C/g}$ ]
10 Min	-8
30 Min	-14
2 Std.	-18
24 Std.	-21

## 1.4.5 Toner

[0106] 5 Teile des Pigmentes aus Beispiel 1.1 und 1 Teil des in DE-A-4 031 705, Beispiel 5 beschriebenen Ladungssteuermittels der Formel



werden, wie in Beispiel 1.4.4 beschrieben, in ein Styrol-Acrylat-Tonerbindemittel eingearbeitet und vermessen. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer werden folgende q/m-Werte gemessen:

Aktivierdauer	q/m [ $\mu\text{C/g}$ ]
5 Min	-3
10 Min	-3
30 Min	+3
2 Std.	+5
24 Std.	+5

## Beispiel 1.4.6.

[0107] 5 Teile des Pigmentes aus Beispiel 1.1 werden in Form eines hochkonzentrierten, sprühgetrockneten Presskuchens, wie in Beispiel 1.4.1 beschrieben, in 95 Teile eines Polyester-Tonerbindemittels eingearbeitet und vermessen, wobei der Pigmentgehalt des gut rieselfähigen und staubarmen Presskuchens 81,3 % betrug. Der pH des Presskuchens wurde mit 6,9 bestimmt. Farbstärke, Farbton und Transparenz entsprechen den in Beispiel 1.2 beschriebenen Pigmentcharakteristiken.

In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende q/m-Werte [ $\mu\text{C/g}$ ] gemessen.

Aktivierdauer	Aufladung q/m [ $\mu\text{C/g}$ ]
5 Min	-14
10 Min	-13
30 Min	-13

(fortgesetzt)

Aktivierdauer	Aufladung q/m [ $\mu\text{C/g}$ ]
2 Std.	-9
24 Std.	-6

5

1.5 Ink-Jet-Tinten auf wäßriger und nichtwäßriger Basis.

## 10 1.5.1

[0108] 10 Teile einer feingemahlenen 50 %igen Pigmentpräparation (P.Y. 155) auf Basis von Polyvinylchlorid/Polyvinylacetat-Copolymerisat (z.B. <sup>®</sup>Vinol 15/45 Fa. Wacker oder <sup>®</sup>Vilith AS 42 Fa. Hüls), wobei die homogene Pigmentdispersion durch intensives Einkneten in das Copolymerisat erreicht wird, werden unter Rühren in eine Mischung von 80 Teilen Methyl-iso-butylketon und 10 Teilen 1,2-Propylenglykol mittels eines Dissolvers eingebracht.

15

[0109] Man erhält eine Ink-Jet-Tinte der folgenden Zusammensetzung:

5 Teile C.I. Pigment Yellow 155  
 5 Teile Polyvinylchlorid/Polyvinylacetat-Copolymer  
 20 10 Teile 1,2-Propylenglykol  
 80 Teile Methyl-iso-butylketon

## 1.5.2

25 [0110] Zu 5 Teilen Pigment Yellow 155, das in Form einer 40 %igen ultrafeinen wäßrigen Pigmentpräparation vorliegt, werden unter Rühren (Flügelrührer oder Dissolver) zunächst 75 Teile deionisiertes Wasser und anschließend 6 Teile <sup>®</sup>Mowilith DM 760 (Acrylatdispersion), 2 Teile Ethanol, 5 Teile 1,2-Propylenglykol und 0,2 Teile <sup>®</sup>Mergal K7 zugegeben.

[0111] Man erhält eine Ink Jet Tinte der folgenden Zusammensetzung:

30

5 Teile Pigment Yellow 155  
 6 Teile Mowilith DM 760 (Acrylatdispersion)  
 2 Teile Ethanol  
 5 Teile 1,2-Propylenglykol  
 35 0,2 Teile Mergal K7  
 81,8 Teile deionisiertes Wasser.

## 1.5.3

40 [0112] Zu 5 Teilen C.I. Pigment Yellow 155, das in Form einer 40 gew.-%igen ultrafeinen wäßrigen Pigmentpräparation vorliegt, werden unter Rühren zunächst 80 Teile deionisiertes Wasser, und anschließend 4 Teile <sup>®</sup>Luviskol K30 (Polyvinylpyrrolidon, BASF), 5 Teile 1,2-Propylenglykol und 0,2 Teile Mergal K7 zugegeben.

[0113] Man erhält eine Ink-Jet-Tinte der folgenden Zusammensetzung:

45 5 Teile Pigment Yellow 155  
 4 Teile Luviskol K30 (Polyvinylpyrrolidon)  
 5 Teile 1,2-Propylenglykol  
 0,2 Teile Mergal K7  
 85,8 Teile deionisiertes Wasser.

50

55

## Beispiel 2

## 2.1 Synthese

## 5 Diazokomponente

## [0114]

10 a) In eine Mischung von 70 Teilen Wasser, 111,5 Teilen Eisessig, 150 Teilen Salzsäure (30 %) und 0,3 Teilen Dinaphthylmethandisulfonsaures Natrium werden unter Rühren 104,5 Teile Aminoterephthalsäuredimethylester eingetragen und mindestens 4 Stunden gerührt. Durch Anlegen eines Eisbades und Zugabe von 100 Teilen Eis wird die Suspension auf ca. 0°C gekühlt, unter Niveau mit einer wässrigen Lösung (ca. 150 Teile) von 35,2 Teilen Natriumnitrit versetzt, unter Zugabe von Eis wird 1 Stunde bei 0° bis +5°C weiter gerührt, wobei die Suspension in eine klare, gelb-bräunliche Lösung übergeht. Danach wird der Nitritüberschuss durch Zugabe einer geringen  
15 Menge von Amidosulfonsäure-Lösung zerstört. Zur Reinigung wird die Lösung mit 5 Teilen handelsüblicher Filtererde versetzt, gerührt, der Rückstand abfiltriert, und mit wenig Wasser ausgewaschen.

## b) Kupplungskomponente

20 Zu 500 Teilen Wasser von 10°C fügt man 93,1 Teile NaOH (30 %), trägt 69,0 Teile 1,4-Bis-(acetoactylamino)-benzol ein, rührt ca. 30 Minuten, fügt danach 5,0 Teile Filtererde zu, rührt nach, filtriert die Lösung ab und wäscht mit wenig Wasser aus. Danach versetzt man diese Lösung im Verlaufe von 30 Minuten mit einer Lösung aus 400 Teilen Wasser, 400 Teilen Eis, 73,5 Teilen Eisessig und 53,2 Teilen NaOH (30 %).

## c) Kupplung

25 Zur Kupplung läßt man die Diazoniumsalzlösung gemäß a) im Verlaufe von 2 Stunden unter Niveau zur Suspension gemäß b) laufen, rührt zwei Stunden bei leicht ansteigender Temperatur, eine Stunde bei 40 bis 45°C, eine weitere Stunde bei 60 bis 65°C und schließlich eine Stunde bei 80°C. Der entstandene gelbe Niederschlag wird abfiltriert, mit kaltem Wasser bis zur Salzfreiheit gewaschen und unter Vakuum getrocknet (Restwassergehalt < 1 %).

## d) Abschließende Behandlung

30 71,6 Teile des so erhaltenen Rohpigments werden mit 570 Teilen Dimethylformamid 2 Stunden auf 150°C erhitzt, noch eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt, auf 80 bis 100°C, gekühlt, abfiltriert, mit einem niedrigsiedenden Alkohol gewaschen, getrocknet und gemahlen.

## 2.2 Pigmentcharakteristik

## [0115]

40 BET-Oberfläche: 35 m<sup>2</sup>/g  
Restfeuchte: 0,3 %  
Restsalzgehalt: 70 µS/cm  
pH: 6,5  
Thermostabilität: deutlich größer als 300°C

45 (beginnende Zersetzung bei ca. 330°C)

Teilchengröße:

## [0116]

d<sub>25</sub>: 150 nm d<sub>50</sub>: 200 nm d<sub>75</sub>: 260 nm

Teilchenform:

## [0117]

(Länge-zu-Breite-Verhältnis) ca: 3:1

Röntgenbeugungsdiagramm:

[0118]

5

10

15

20

25

2 Theta	Intensität (relative Intensität)		Halbwertsbreite 2 Theta
5,5	m	(13 %)	0,5
10,0	s	(71 %)	0,4
11,1	m	(26 %)	0,4
16,7	m	(22 %)	0,6
17,6	m	(11 %)	0,5
19,2	m	(26 %)	0,6
20	w	(4 %)	0,5
21,8	m	(17 %)	0,6
25	w	(5 %)	0,5
26,8	s	(100 %)	0,6
28,9	w	(4 %)	0,5
30,3	w	(4 %)	0,8

Dielektrische Kenndaten

[0119]

30

$\epsilon$  (1 KHz) : 5,0  
 $\tan \delta$  (1 KHz) :  $7 \cdot 10^{-2}$   
 $\Omega \text{ cm}$  :  $1 \cdot 10^{16}$

### 35 2.3 Transparenz

[0120] Gegenüber dem im Vergleichsbeispiel 2 angegebenen Standard wird bei ca. 80 %iger Farbstärke eine um 5 Bewertungseinheiten erhöhte Deckkraft bei deutlich grünerem Farbton gefunden.

### 40 2.4 Elektrostatistische Eigenschaften

[0121] 2.4.1 Es wird wie in Beispiel 1.4.1 beschrieben verfahren, wobei anstelle von 5 Teilen des Pigmentes aus Beispiel 1.1 nunmehr 5 Teile des Pigmentes aus Beispiel 3.1 eingearbeitet werden. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer werden folgende q/m-Werte gemessen:

45

Aktivierdauer	Aufladung q/m [ $\mu\text{C/g}$ ]
5 Min	-12
10 Min	-12
30 Min	-12
2 Std.	-10
24 Std.	-9

50

55

### 3. Polyesterharz ohne Pigment

[0122] 100 Teile des in Beispiel 1.4.1 beschriebenen Tonerbindemittels (Polyester auf Bisphenol-A-Basis) werden ohne Pigmentzusatz wie in Beispiel 1.4.1 verarbeitet und anschließend vermessen.

5 [0123] In Abhängigkeit von der Aktivierdauer werden folgende q/m-Werte gemessen:

10

Aktivierdauer	Aufladung q/m [ $\mu\text{C/g}$ ]
5 Min	-15
10 Min	-14
30 Min	-14
2 Std.	-14
24 Std.	-9

15

[0124] Es zeigt sich, daß P.Y. 155 den elektrostatischen Eigeneffekt des Tonerbindemittels kaum beeinflusst.

20

Vergleichsbeispiel 1

[0125] Es wird ein Testtoner wie in Beispiel 1.4.1 beschrieben hergestellt und vermessen, wobei an Stelle von 5 Teilen des Pigmentes aus Beispiel 1.1 jetzt 5 Teile eines C.I. Pigment Yellow 180 (Benzimidazonpigment, Herstellung siehe EP 0 705 886 A2 Beispiel 1.1) eingearbeitet werden.

25

[0126] In Abhängigkeit von der Aktivierdauer werden folgende q/m-Werte gemessen:

30

Aktivierdauer	Aufladung g/m [ $\mu\text{C/g}$ ]
5 Min	0
10 Min	0
30 Min	0
2 Std.	-7
24 Std.	-8

35

40 Vergleichsbeispiel 2

[0127] Es wird ein Testtoner wie in Beispiel 1.4.1 beschrieben hergestellt und vermessen, wobei an Stelle von 5 Teilen des Pigmentes aus Beispiel 1.1 jetzt 5 Teile eines C.I. Pigment Yellow 180 (kommerzielles <sup>®</sup>Novoperm-Gelb P-HG, Clariant GmbH, siehe EP 0 705 886 A2 Vergleichsbeispiele) eingearbeitet werden.

45

[0128] In Abhängigkeit von der Aktivierdauer werden folgende q/m-Werte gemessen.

50

Aktivierdauer	Aufladung q/m [ $\mu\text{C/g}$ ]
5 Min	-10
10 Min	-10
30 Min	-10
2 Std.	-20
24 Std.	-19

55



[0129] Beide Vergleichsbeispiele zeigen, daß P.Y. 180 den elektrostatischen Eigeneffekt des Tonerbindemittels stark beeinflußt.

#### 4. Styrol-Acrylat-Harz ohne Pigment

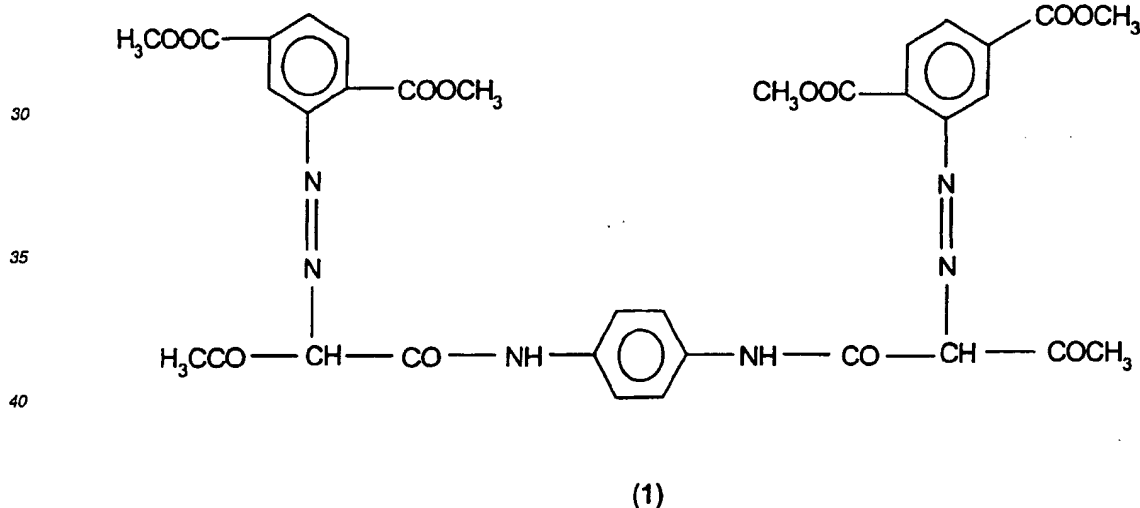
[0130] Es wird wie in Beispiel 3 verfahren, wobei jedoch als Tonerbindemittel das Styrol-Acrylat-Copolymer aus Beispiel 1.4.4 verwendet wird. Als Carrier wird ebenfalls der in Beispiel 1.4.4 eingesetzte Magnetit verwendet.

[0131] In Abhängigkeit von den Aktivierdauer werden folgende q/m-Werte gemessen:

Aktivierdauer	q/m [ $\mu\text{l/g}$ ]
5 Min	-5
10 Min	-7
30 Min	-11
2 Std.	-16
24 Std.	-22

#### Patentansprüche

##### 1. Verwendung eines Azopigments der Formel (1)



als Farbmittel in electrophotographischen Tonern und Entwicklern, Pulvern und Pulverlacken, Elektretmaterialien, Farbfiltern sowie in Ink-Jet-Tinten.

- Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der electrophotographische Toner ein Flüssigtoner oder ein Pulvertoner ist.
- Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Azopigment der Formel (1) mit einem weiteren Pigment oder Farbstoff nuanciert ist.
- Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das gegebenenfalls nach Anspruch 3 nuancierte Azopigment der Formel (1) in Kombination mit einem Ladungssteuermittel aus der Klasse der Triphenylmethane, Ammonium- und Immoniumverbindungen; Iminiumverbindungen; fluoridierte Ammo-

5 nium- und Immoniumverbindungen; biskationische Säureamide; polymere Ammoniumverbindungen; Diallylammoniumverbindungen; Arylsulfid-Derivate; Phenolderivate; Phosphoniumverbindungen und fluoriierte Phosphoniumverbindungen; Calix(n)arene; ringförmig verknüpfte Oligosaccharide (Cyclodextrine) und deren Derivate, insbesondere Borester-Derivate, Interpolyelektrolytkomplexe (IPECs); Polyestersalze; Metallkomplexverbindungen, insbesondere Salicylat-Metall- und Salicylat-Nichtmetallkomplexe,  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäure-Metall- und Nichtmetallkomplexe; Benzimidazolone; Azine, Thiazine oder Oxazine eingesetzt wird.

- 10 5. Elektrophotographischer Toner oder Entwickler, enthaltend ein übliches Tonerbindemittel, 0,1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, an ggf. nuanciertem Azopigment der Formel (1) gemäß Anspruch 1 oder 3 und 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Toners oder Entwicklers, eines Ladungssteuermittels aus der Klasse der Triphenylmethane, Ammonium- und Immoniumverbindungen; fluorierten Ammonium- und Immoniumverbindungen; biskationischen Säureamide; polymeren Ammoniumverbindungen; Diallylammoniumverbindungen; Arylsulfid-Derivate; Phenolderivate; Phosphoniumverbindungen und fluorierten Phosphoniumverbindungen; Calix(n)arene; Cyclodextrine; Polyestersalze; Metallkomplexverbindungen; Cyclooligosaccharid-Borkomplexe, Inter-Polyelektrolyt-Komplexe; Benzimidazolone; Azine, Thiazine und Oxazine.
- 20 6. Pulver oder Pulverlack, enthaltend ein epoxid-, carboxyl- oder hydroxylgruppenhaltiges Polyester- oder Acrylharz oder eine Kombination daraus, 0,1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, an ggf. nuanciertem Azopigment der Formel (1) gemäß Anspruch 1 oder 3 und 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Pulvers oder Pulverlacks, eines Ladungssteuermittels aus der Klasse der Triphenylmethane, Ammonium- und Immoniumverbindungen; fluorierten Ammonium- und Immoniumverbindungen; biskationischen Säureamide; polymeren Ammoniumverbindungen; Diallylammoniumverbindungen; Arylsulfid-Derivate; Phenolderivate; Phosphoniumverbindungen und fluorierten Phosphoniumverbindungen; Calix(n)arene; Cyclodextrine; Polyestersalze; Metallkomplexverbindungen; Cyclooligosaccharid-Borkomplexe, Inter-Polyelektrolyt-Komplexe; Benzimidazolone; Azine, Thiazine und Oxazine.
- 30 7. Verfahren zur Herstellung eines elektrophotographischen Toners oder Entwicklers, Pulvers oder Pulverlacks nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß das ggf. nuancierte Azopigment der Formel (1) und gegebenenfalls das Ladungssteuermittel in das Bindemittel oder Harz des jeweiligen Toners, Entwicklers, Pulvers oder Pulverlacks eingearbeitet wird.
- 35 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das ggf. nuancierte Azopigment der Formel (1) und gegebenenfalls das Ladungssteuermittel als getrocknetes und gemahlenes Pulver, als Suspension oder als Preßkuchen in das Bindemittel oder Harz eingearbeitet wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Preßkuchen ein sprühgetrockneter Preßkuchen ist.
- 40 10. Ink-Jet-Tinte, enthaltend 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte, des in Anspruch 1 oder 3 definierten, gegebenenfalls nuancierten Azopigments der Formel (1), 5 bis 99 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 94,5 Gew.-% organisches Lösemittel oder/und hydrotrope Verbindung.
- 45 11. Ink-Jet-Tinte, enthaltend 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte, des in Anspruch 1 oder 3 definierten, gegebenenfalls nuancierten Azopigments der Formel (1), 85 bis 94,5 Gew.-% organisches Lösemittel und/oder hydrotrope Verbindung.
- 50 12. Hot-melt Ink-Jet Tinte, bestehend im wesentlichen aus 20 bis 90 Gew.-% Wachs, 1 bis 10 Gew.-% des in Anspruch 1 oder 3 definierten, gegebenenfalls nuancierten Azopigments der Formel (1) und weiteren üblichen Zusatzstoffen und Hilfsmitteln.

50

55



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 98 11 8263

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	WO 97 08255 A (TIKKURILA OY ;ADOLFSSON MAJ LEN CARITA (FI); SALORANTA ARJA KAARIN) 6. März 1997 * Seite 8, Zeile 28 * * Seite 1, Zeile 23 - Zeile 24 * ---	1	G03G9/09 C09D11/00 C09D5/03
X	EP 0 208 041 A (ICI PLC) 14. Januar 1987 * Seite 2, Zeile 30 - Zeile 31 * * Seite 26; Beispiel 82 * ---	1	
X	US 4 759 801 A (GOLDMANN JUERGEN ET AL) 26. Juli 1988 * Spalte 3; Beispiel 2 * * Spalte 2, Zeile 47 - Zeile 55 * ---	1,3	
P,X	EP 0 866 367 A (JSR CORP) 23. September 1998 * Seite 12; Beispiel 39 * ---	1,3	
E	EP 0 875 788 A (JSR CORP) 4. November 1998 * Seite 3, Zeile 3 * * Seite 3, Zeile 17 * ---	1,3	
A	EP 0 705 886 A (HOECHST AG) 10. April 1996 * Ansprüche 5-11 * -----	1-12	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>7. Januar 1999</b>	Prüfer <b>Vogt, C</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P4C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 11 8263

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

07-01-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9708255 A	06-03-1997	FI 953928 A	23-02-1997
		AU 6661996 A	19-03-1997
		CA 2235672 A	06-03-1997
		DE 846149 T	22-10-1998
		EP 0846149 A	10-06-1998
		NO 980698 A	14-04-1998
		NZ 315030 A	27-05-1998
EP 0208041 A	14-01-1987	AU 585924 B	29-06-1989
		AU 5185086 A	31-07-1986
		BR 8600192 A	30-09-1986
		CA 1270850 A	26-06-1990
		JP 1940521 C	09-06-1995
		JP 6067463 B	31-08-1994
		JP 61174939 A	06-08-1986
		MX 167270 B	15-03-1993
		US 4861380 A	29-08-1989
US 4759801 A	26-07-1988	KEINE	
EP 0866367 A	23-09-1998	JP 10260309 A	29-09-1998
EP 0875788 A	04-11-1998	JP 10300922 A	13-11-1998
EP 0705886 A	10-04-1996	DE 4435543 A	11-04-1996
		CA 2159872 A	06-04-1996
		DE 4447593 A	14-08-1996
		JP 8209017 A	13-08-1996

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82